

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

**Katedra analytické chemie**

---

VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 2,4,6-TRINITROFENOLU  
A 2-METHYL-4,6-DINITROFENOLU  
NA BOREM DOPOVANÉ DIAMANTOVÉ FILMOVÉ  
ELEKTRODĚ

Voltammetric Determination of 2,4,6-Trinitrophenol and  
2-Methyl-4,6-Dinitrophenol at Boron Doped Diamond Film Electrode

Diplomová práce  
studijního oboru Analytická chemie

---

Tato diplomová práce byla finančně podporována MŠMT ČR (projekt MSM 0021620857 a LC 06035).

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele RNDr. Jana Fischera, Ph.D., a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 4. května 2009.

## Poděkování

Dovoluji si tímto poděkovat svému školiteli RNDr. Janu Fischerovi, Ph.D. a všem členům Katedry analytické chemie za odborné vedení, všestrannou pomoc a cenné připomínky k mé práci.

Současně bych ráda poděkovala svým rodičům za umožnění studia na vysoké škole a za podporu během celého studia.

**Předmětová hesla:** nitrofenoly  
stanovení  
elektrochemie

**Klíčová slova:** 2-methyl-4,6-dinitrofenol  
2,4,6-trinitrofenol  
DC voltametrie  
diferenční pulsní voltametrie  
borem dopovaná diamantová filmová elektroda

## Obsah

<b>SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ .....</b>	<b>6</b>
<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>7</b>
1.1 Cíl práce.....	7
1.2 Studované látky .....	8
1.2.1 2-Methyl-4,6-dinitrofenol.....	8
1.2.2 2,4,6-Trinitrofenol .....	10
1.3 Borem dopovaná diamantová filmová elektroda.....	11
1.4 Použité metody .....	12
<b>2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>	<b>14</b>
2.1 Reagencie .....	14
2.1.1 Studované látky .....	15
2.2 Aparatura .....	15
2.2.1 Borem dopovaná diamantová filmová elektroda.....	16
2.3 Pracovní postupy .....	20
2.4 Stálost zásobního roztoku.....	22
<b>3. VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 2-METHYL-4,6-DINITROFENOLU ....</b>	<b>24</b>
3.1 DC voltametrie .....	24
3.2 Diferenční pulsní voltametrie .....	27
3.2.1 Stanovení v modelových vzorcích.....	30
3.3 Cyklická voltametrie .....	36
<b>4. VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 2,4,6-TRINITROFENOLU.....</b>	<b>43</b>
4.1 DC voltametrie .....	43
4.1.1 Vliv pH .....	43
4.1.2 Koncentrační závislost.....	48
4.2 Diferenční pulsní voltametrie .....	53
4.2.1 Vliv pH .....	53
4.2.2 Koncentrační závislost.....	58
4.2.3 Stanovení v modelových vzorcích.....	63
4.3 Cyklická voltametrie .....	69
<b>5. ZÁVĚR A DISKUSE.....</b>	<b>78</b>
<b>6. LITERATURA .....</b>	<b>80</b>

## SEZNAM ZKRATEK A POUŽITÝCH SYMBOLŮ

$A$	absorbance
BDDF	borem dopovaný diamantový film
BBDE	borem dopovaná diamantová elektroda
BDDFE	borem dopovaná diamantová filmová elektroda
BR pufr	Brittonův-Robinsonův pufr
$c$	molární koncentrace
CAS	Chemical Abstract Service
CV	cyklická voltametrie
DCV	DC voltametrie
DPV	diferenční pulsní voltametrie
$E$	potenciál
$E_p$	potenciál píku, potenciál DC voltametrického píku
$E_p^i$	potenciál $i$ -tého píku, potenciál $i$ -tého DC voltametrického píku
$E_{CV1}$	přepínací potenciál (potenciál u CV, ke kterému klesá/roste potenciál od $E_{start}$ )
$E_{CV2}$	přepínací potenciál (potenciál u CV, ke kterému roste/klesá potenciál od $E_{start}$ )
$E_{start}$	potenciál začátku skenu u CV
$I$	proud
$I_p$	proud píku, proud DC voltametrického píku
$I_p^i$	proud $i$ -tého píku, proud $i$ -tého DC voltametrického píku
$L_Q$	mez stanovitelnosti
MDNF	2-methyl-4,6-dinitrofenol
$M_r$	relativní molekulová hmotnost
pH	záporný dekadický logaritmus koncentrace oxoniových iontů
pK <sub>a</sub>	záporný dekadický logaritmus disociační konstanty
TNF	2,4,6-trinitrofenol
$\lambda$	vlnová délka
$\nu$	rychlost skenu

# 1. ÚVOD

## 1.1 Cíl práce

Předkládaná diplomová práce byla vypracována v rámci projektu, který je řešen na Katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy a zabývá se elektrochemickým stanovením biologicky aktivních látek. Do této skupiny patří 2-methyl-4,6-dinitrofenol a 2,4,6-trinitrofenol.

Výše uvedené látky našly široké uplatnění především v oblasti zemědělské a v průmyslu polymerů a výbušnin. Výše uvedené toxické a obtížně odbouratelné látky již nejsou většinou přímo používány, ale jsou stále přítomny ve stopových množstvích v životním a pracovním prostředí. Proto je potřeba nalézt citlivé metody stanovení těchto látek. Vzhledem ke snadné redukci nitroskupin na aromatickém jádře a oxidovatelnosti hydroxyskupiny lze ke stanovení použít voltametrické metody.

V posledních letech se v elektrochemii prosazuje nový elektrodový materiál – borem dopovaný diamantový film. Přípravuje se metodou chemické depozice par a k jeho výhodným vlastnostem patří mechanická a chemická stabilita, malá náchylnost k pasivaci, široké potenciálové okno, nízký zbytkový proud a biokompatibilita.

Tato práce se zabývá studiem elektrochemického chování 2-methyl-4,6-dinitrofenolu a 2,4,6-trinitrofenolu s využitím voltametrických metod. Cílem je nalézt vhodné podmínky ke stanovení 2-methyl-4,6-dinitrofenolu a 2,4,6-trinitrofenolu pomocí borem dopované diamantové filmové elektrody s co nejnižší mezí stanovitelnosti. Za tímto účelem byla použita metoda DC voltametrie a diferenční pulsní voltametrie.

## 1.2 Studované látky

### 1.2.1 2-Methyl-4,6-dinitrofenol

2-methyl-4,6-dinitrofenol (MDNF) je žlutá krystalická látka bez zápachu.<sup>1</sup> Nevyskytuje se v přírodě, je syntetizována z 2-methylfenolu. Příprava spočívá v sulfonaci 2-methylfenolu nadbytkem kyseliny sírové při teplotě 800 – 1000 °C a následné nitraci kyselinou dusičnou.<sup>2</sup>

V zemědělství je MDNF využíván jako insekticid, fungicid, herbicid a defoliant. Vyráběn je pod různými názvy, např. Antinonin, Detal, Dinoc, Kreozan, Nitrofan.<sup>3</sup> Jeho použití jako kontaktního insekticidu je omezeno na období vegetačního klidu, zejména u ovocných stromů jako jabloň a broskvoň. Jako kontaktní herbicid je užíván ke kontrole plevelů v obilovinách, odlišťování brambor a luskovin před sklizní.<sup>2,4</sup>

V průmyslu slouží jako inhibitor při polymerizaci styrenu a vinylaromatických sloučenin. Je meziproduktem při syntéze fungicidů, barviv a léčiv.

Roku 1980 začal být nahrazován 2,4-dinitro-6-sec-butylnem, který je levnější a vykazuje lepší herbicidní účinky.

Toxicita této látky je dobře prostudována, MDNF je řazen k nejtoxičtějším organickým herbicidům s kumulativním účinkem. Do organismu proniká všemi cestami. Vysoká akutní toxicita je způsobena schopností rozpojovat reakce oxidativní fosforylace. Akutní otrava je charakterizována neklidem, bolestmi hlavy, pocením, zvýšenou teplotou či poruchami srdečního rytmu. U těžkých forem otravy je pozorováno poškození jater, ledvin a toxický edém plic. Jsou potvrzeny genotoxické účinky, karcinogenní účinky prokázány nebyly.<sup>2,4</sup>

Vzhledem k vysoké akutní toxicitě zakázala EPA (Environmental Protection Agency) v roce 1991 používání tohoto pesticidu v USA.<sup>3</sup> MDNF byl následně zakázán ve většině vyspělých zemí. Dnes není zařazen mezi povolené přípravky ani v České republice.<sup>5</sup>

Do životního prostředí se MDNF dostává především při výrobě a používání této látky jako pesticidu a při její likvidaci. Současně vzniká ve vzduchu reakcemi jiných chemikálií. Ačkoliv se dnes tento pesticid nepoužívá, stále se vyskytuje ve stopových množstvích v životním prostředí.<sup>6</sup>

MDNF byl již stanovován různými metodami a v různých matricích. V tab. 1.1 je výběr metod používaných ke stanovení MDNF.



**Tab. 1.1**

Vybrané práce zabývající se stanovením MDNF.

Matrice vzorku	Metoda / detektor	Mez detekce (mol l <sup>-1</sup> )	Literatura
Voda	DPP na DME	$2 \times 10^{-8}$	7
Pitná voda	GC / NPD	$1 \times 10^{-9}$	8
Atmosférická voda	GC / NPD	$1 \times 10^{-9}$	8
Dešťová voda	CZE / PAD	$4 \times 10^{-10}$	9
Pitná voda	SPE + HPLC / UV	$5 \times 10^{-11}$	10
Povrchová voda	SPE + HPLC / UV	$5 \times 10^{-11}$	10
Říční voda	HPLC / ED	$3 \times 10^{-13}$	11

Použité zkratky:

CZE – kapilární zónová elektroforéza

DPP – diferenční pulsní polarografie

DME – rtuťová kapková elektroda

ED – elektrochemický detektor

GC – plynová chromatografie

HPLC – vysokoúčinná kapalinová chromatografie

NPD – selektivní detektor na dusík a fosfor

PAD – fotometrický absorpční detektor

SPE – extrakce tuhou fází

UV – ultrafialový detektor

### 1.2.2 2,4,6-Trinitrofenol

2,4,6-trinitrofenol (TNF) je nažloutlá krystalická látka bez zápachu se silně hořkou chutí. Tato látka je známá pod triviálním názvem kyselina pikrová a je nejdůležitějším trinitroderivátem fenolu. Její krystalická forma je velmi nestabilní. V suché formě je explosivní sloučeninou, vybuchuje po prudkém zahřátí nebo při mechanickém nárazu.<sup>12</sup> Kyselina pikrová má kyselý charakter a snadno tvoří pikráty, které jsou méně stabilní a výbušnější než čistá kyselina. Tyto nestabilní pikráty tvoří s aminy, bázemi a kovy (měď, olovo, rtuť, zinek). Většina z nich je velice citlivá vůči teplu, tření a nárazu.<sup>13</sup>

Průmyslově je kyselina pikrová vyráběna nitrací fenolu, která probíhá ve dvou stupních. Nejprve se provádí sulfonace a vzniklý sulfoprodukt se následně nitruje kyselinou dusičnou. Další možnost výroby je nitrace dinitrofenolu připraveného hydrolýzou chlordinitrobenzenu.<sup>14</sup>

Dříve byla kyselina pikrová používána k barvení vlny, hedvábí a kůže. Její výbušné vlastnosti byly objeveny roku 1885. To vedlo k širokému užívání kyseliny pikrové jako základního materiálu trhavin a to především v průběhu první světové války.<sup>15,16</sup> Technickým produktem, používaným pro vojenské účely, je velmi čistý 2,4,6-trinitrofenol. V této oblasti je znám pod mnoha názvy: melinit v Rusku, mélinite ve Francii, lyddite v Anglii, pertite v Itálii, picrinit ve Španělsku, šimose v Japonsku, ekrasit v Rakousku a kyselina pikrová či ekrasit v Česku. V současnosti již není kyselina pikrová používána jako trhavina. Výjimkou jsou amonné pikráty, které nejsou tak citlivé a jsou stále používány.<sup>14,15</sup> Další uplatnění našla jako fungicid a desinfekční prostředek. Také je používána v raketovém palivu, elektrických bateriích, k výrobě barevného skla, elektrických baterií, pikramové kyseliny a chlorpikrinu. V analytické chemii ji lze použít jako analytické činidlo, např. k určení alkaloidů a kreatinu, ke kolorimetrickému stanovení krevního cukru.<sup>1</sup>

Do životního prostředí se dostává především při výrobě a užívání této látky jako výbušniny, dále také jako produkt degradace jiných organických sloučenin.<sup>17</sup> Kyselina pikrová patří mezi biologicky těžko odbouratelné látky.<sup>18</sup>

Do organismu proniká kůží nebo lze vdechnout prach kyseliny pikrové nebo jejích solí. Kyselina pikrová se snadno absorbuje kůží a dýchacím traktem a z lidského těla je vylučována jako kyselina pikrová a pikramová kyselina. Krátkodobé vystavení vlivu kyseliny pikrové může u lidí způsobit nevolnost, zvracení, průjem, bolest břicha, zbarvení kůže, svědění, strnulost, křeče a smrt. Dále jsou známy případy s problémy centrální

nervové soustavy a vzniku hematurie (přítomnost krve v moči). Při dlouhodobém či opakovaném vlivu dochází k poškození jater, ledvin a krve. Vlasy, kůže a oční spojivky zežloutnou. Karcinogenní a teratogenní vlastnosti nebyly prokázány. Mutagenní účinky byly objeveny v některých in vitro studiích.<sup>17,19</sup>

Kyselina pikrová již byla stanovována nejrůznějšími metodami v různých matricích. Mezi používané metody stanovení patří vysokoúčinná kapalinová chromatografie,<sup>20,21,22</sup> spektrofotometrie,<sup>23</sup> kapilární zónová elektroforéza,<sup>9</sup> fluorescenční spektrometrie<sup>24</sup> a stanovována byla také optickými sensory.<sup>25</sup>

### 1.3 Borem dopovaná diamantová filmová elektroda

V roce 1987 byla publikována první práce zabývající se využitím polovodivého diamantového polykrystalického filmu v elektrochemii.<sup>26</sup> Od té doby si tento materiál získává stále větší pozornost a oblibu v oblasti elektroanalytické chemie. Nejčastěji jsou diamantové elektrody používány ve formě tenkých polykrystalických filmů. Diamantový film se připravuje metodou chemické depozice par, nejčastěji se k depozici používá směs methanu a vodíku při tlaku 1300 Pa až 13 300 Pa. Pro elektroanalytické využití je nutné diamant dopovat atomy jiných prvků, nejčastěji však borem. Nosičem diamantového filmu bývá destička z křemíku, lze použít i wolfram či molybden.<sup>27</sup> V závislosti na koncentraci dopantu a technice depozice se mění vlastnosti diamantu.<sup>28</sup>

BDDFE vykazují vysokou stabilitu ve srovnání s ostatními uhlíkovými materiály. Při anodické polarizaci kyselých, neutrálních a zásaditých roztocích zůstávají nepoškozeny. K výhodným vlastnostem borem dopovaného diamantového filmu patří mechanická a chemická stabilita, malá náchylnost k pasivaci, široké potenciálové okno, nízký zbytkový proud a biokompatibilita.<sup>29,30,31,32</sup>

Uplatnění BDDFE lze najít v oblasti stanovení anorganických i organických látek.<sup>33</sup> Výsledky použití diamantové elektrody k elektrochemické oxidaci organických sloučenin (např. isopropanol, fenoly, karboxylové kyseliny, herbicidy) jsou shrnuty v nedávno vydaném review.<sup>34</sup>

## 1.4 Použité metody

Vzhledem ke snadné elektrochemické redukovatelnosti aromatických nitrosloučenin lze ke stanovení stopových množství MDNF a TNF použít moderní voltametrické metody. Výhodou těchto metod je jednoduchá instrumentace a podmínky měření, vysoká citlivost a selektivita, v neposlední řadě také nízké pořizovací náklady. Voltametrickým a polarografickým vlastnostem nitroskupiny na aromatickém jádře byla věnována pozornost v mnoha pracích.<sup>35,36,37</sup> Z důvodu širokého potenciálového okna BDDFE a přítomnosti oxidovatelné hydroxyskupiny u studovaných látek, lze provádět stanovení také v oblasti kladných potenciálů.

### Polarografie

MDNF byl stanovován polarograficky s využitím DC tast polarografie a diferenční pulsní polarografie.<sup>38</sup> Tato metoda byla použita také ke stanovení TNF nebo ke zkoumání jeho polarografického chování.<sup>39,40,41</sup> Normální pulsní polarografií a cyklickou voltametrií byla zkoumána elektrochemická redukce TNF v aprotickém prostředí. V tomto prostředí je redukce zahájena přijetím jednoho elektronu za vzniku anion radikálu a následně dochází ke sledu acidobazických reakcí, jako například disproportionace vedoucí ke vzniku meziprojektu s nitrososkupinou. S rostoucí bazicitou prostředí se redukční potenciál posouvá k negativnějším potenciálům.<sup>42</sup> Citlivost polarografického stanovení lze zvýšit předběžnou separací a prekoncentrací stanovované látky extrakcí.<sup>43</sup> Rtuťové elektrody vykazují vysokou citlivost, reprodukovatelnost a kvalitní obnovovatelný povrch. Nicméně kvůli ne zcela opodstatněným obavám z toxicity rtuti dochází k jejímu nahrazování jinými netoxickými materiály.

### Diferenční pulsní voltametrie

DP voltametrie bylo použito ke stanovení MDNF i TNF na různých typech elektrod. U MDNF se jedná o visící rtuťovou elektrodu,<sup>38</sup> stříbrnou pevnou amalgámovou elektrodu,<sup>44</sup> modifikovanou uhlíkovou pastovou elektrodou<sup>45</sup> a sonogelovou uhlíkovou elektrodou.<sup>46</sup> Stanovení TNF touto metodou již bylo provedeno pomocí sonogelové uhlíkové elektrody.<sup>46</sup>

### **Cyklická voltametrie**

Elektrochemické chování TNF bylo zkoumáno metodou CV na platinové elektrodě, na elektrodě ze skelného uhlíku<sup>47</sup> a na modifikované uhlíkové pastové elektrodě.<sup>45</sup> Za tímto účelem byla také použita BDDE, elektrochemické chování bylo studováno v kyselém prostředí a byla provedena celková elektrolýza této látky. Anodická oxidace TNF na BDDE je vhodným postupem k odstranění TNF z průmyslových odpadních vod. Při CV dochází k anodické oxidaci TNF nejprve na fenoxý radikál, který následnou oxidací přechází na fenoxykation. Tato anodická oxidace probíhá obtížněji než u mono a disubstituovaných fenolů, což je způsobeno třemi nitroskupinami u TNF. Nitroskupiny odčerpávají elektrony z aromatického jádra a tím snižují elektronovou hustotu v oblasti nitroskupiny, což usnadňuje její redukci.<sup>48</sup>

### **Jiné voltametrické metody**

Pomocí adsorpční rozpouštěcí voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě bylo provedeno stanovení stopových množství MDNF.<sup>38</sup> Ke stanovení TNF ve vzorcích vody byla použita square-wave voltametrie na visící rtuťové kapkové elektrodě.<sup>49</sup>

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1 Reagencie

Zásobní roztok MDNF o koncentraci  $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  byl připraven rozpuštěním 0,01982 g látky ve 100 ml deionizované vody za pomoci ultrazvuku. Zásobní roztok TNF o koncentraci  $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  byl připraven rozpuštěním 0,02291 g látky ve 100 ml deionizované vody za pomoci ultrazvuku. Roztoky byly uchovávány ve tmě za laboratorní teploty.

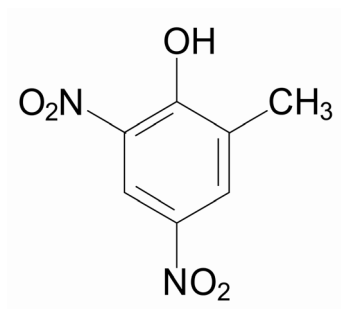
Roztoky o nižších koncentracích byly připravovány přesným ředěním zásobního roztoku sledované látky deionizovanou vodou.

Další použité chemikálie: kyselina boritá (čistota p.a., Lachema Brno), kyselina fosforečná (čistota p.a., Lach–Ner Neratovice), kyselina octová (čistota p.a., Lach–Ner Neratovice), hydroxid sodný (čistota p.a., Lach–Ner Neratovice), 2-propanol (čistota p.a., Penta), chlorid draselný (čistota p.a., Lach–Ner Neratovice), ferrokyanid draselný (čistota p.a., Lachema Brno), kyselina dusičná (čistota p.a., Penta).

Brittonovy-Robinsonovy tlumivé roztoky o příslušném pH byly připraveny smísením  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  NaOH s roztokem obsahujícím kyselinu boritou, fosforečnou a octovou, každou o koncentraci  $0,04 \text{ mol l}^{-1}$ . Přesná hodnota pH byla měřena digitálním pH-metrem Jenway 4330 (Jenway, Essex, Velká Británie) s kombinovanou skleněnou elektrodou.

Pro přípravu roztoků byla používána deionizovaná voda (Millipore Milli-Q plus systém, Millipore, USA). Použité roztoky byly uchovávány ve skleněných nádobách.

### 2.1.1 Studované látky



2-methyl-4,6-dinitrofenol

CAS Name: Phenol, 4,6-dinitro, 2-methyl

CAS Registry number: 532-52-1

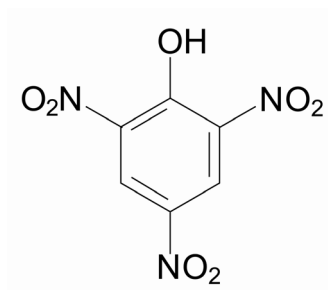
Molecular formula:  $C_7H_6N_2O_5$

$M_r = 198,15$

$pK_a = 4,46$

Dodavatel: Sulpeco, Bellefonte, P.A., USA

(čistota 99,4%)



2,4,6-trinitrofenol

CAS Name: Phenol, 2,4,6-trinitro

CAS Registry number: 88-89-1

Molecular formula:  $C_6H_3N_3O_7$

$M_r = 229,11$

$pK_a = 0,38$

Dodavatel: Lachema Brno, ČR

(čistota p.a.)

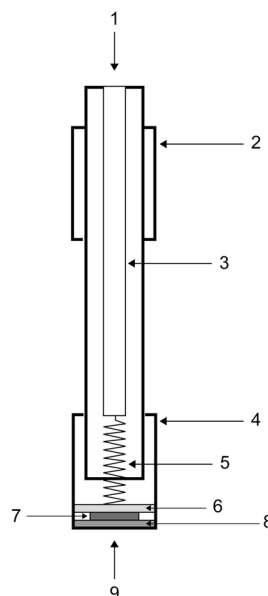
## 2.2 Aparatura

Spektrofotometrická měření byla prováděna na Spektrofotometru Agilent 8453 (Agilent Technologies, USA) v křemenných kyvetách měrné tloušťky 1 mm.

Při všech voltametrických stanoveních byla použita sestava Eco-Tribo Polarograf se softwarem PolarPro verze 5.1 (Polaro-Sensors, Praha, ČR). Software pracoval v operačním systému Windows XP. Jednotlivá měření byla prováděna v tříelektrodovém zapojení, kdy byla jako referentní elektroda použita argentochloridová elektroda ( $3 \text{ mol l}^{-1} \text{ KCl}$ , Eco-Trend Plus s.r.o., Praha, ČR). Jako pomocná elektroda byl použit platinový drátek. Jako pracovní elektroda byla použita BDDFE. Při DPV na ni byly vkládány pulsy o šířce 100 ms a modulační amplitudě  $-50 \text{ mV s}^{-1}$  pro redukci a  $50 \text{ mV s}^{-1}$  pro oxidaci, rychlost nárůstu potenciálu byla  $20 \text{ mV s}^{-1}$ . Při cyklické voltametii byla rychlost nárůstu potenciálu  $100 \text{ mV s}^{-1}$  a při DCV  $20 \text{ mV s}^{-1}$ .

### 2.2.1 Borem dopovaná diamantová filmová elektroda

Schéma BDDFE je znázorněno na obr. 2.1.



**Obr. 2.1**

Schéma BDDFE v diskovém uspořádání. Připojení k potenciostatu (1), tělo elektrody (2), elektrický kontakt (3), šroubovací nástavec (4), kovová pružina (5), mosazná lamela z obou stran pokrytá grafitem (6), BDDF na křemíkové podložce (7), těsnění z vitonu (8), ústí elektrody – kontakt s roztokem (9).

Použitá pracovní elektroda byla tvořena mikrokrytalickým borem dopovaným diamantovým filmem, který byl vyroben v laboratoři Grega M. Swaina na Michiganské státní univerzitě v USA. Efektivní plocha BDDFE byla dána kruhovým otvorem v těsnění, který měl průměr 4 mm, a činila 12,6 mm<sup>2</sup>.

Před prvním měřením byla provedena kondicionace BDDFE.

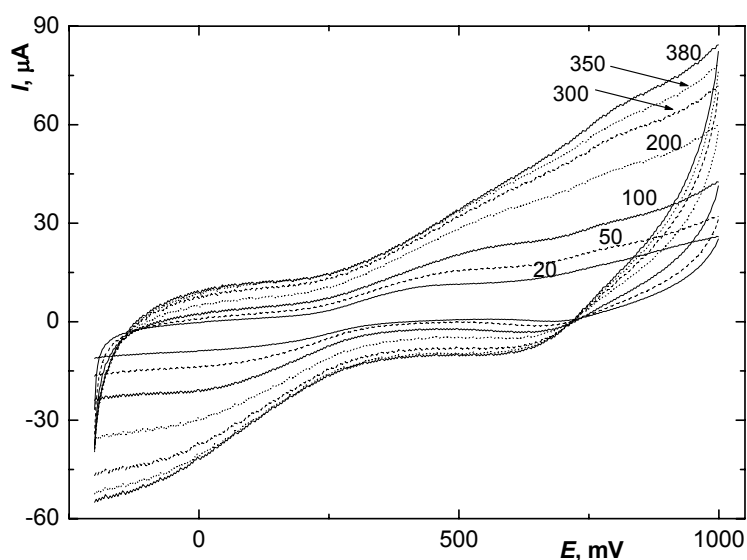
Kondicionace elektrody: BDDF na křemíkové podložce byl ponořen na 30 minut do 2-propanolu za přítomnosti ultrazvuku, poté upevněn do elektrody, opláchnut deionizovanou vodou a ponořen do polarografické nádoby s roztokem elektrolytu. Roztok byl probubláván dusíkem po dobu 10 minut.

Elektroda byla testována redoxním systémem ferrokyanid/ferrikyanid tak, že byly naměřeny cyklické voltamogramy roztoku  $1 \times 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup> ferrokyanidu draselného v chloridu draselném o koncentraci 1 mol l<sup>-1</sup>. Velikosti proudů pík byly vyneseny proti



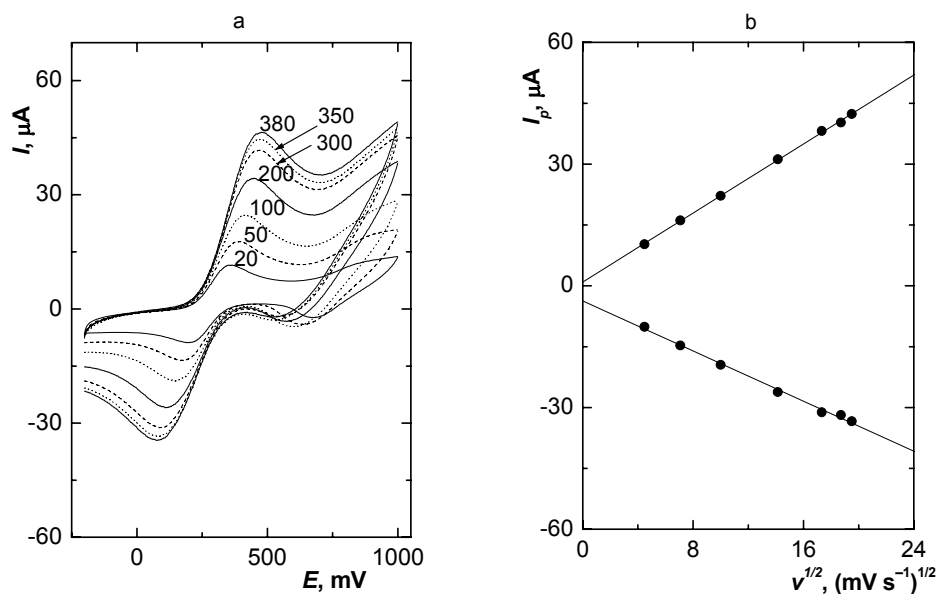
druhé odmocnině z rychlosti. V případě, že tato závislost je lineární, jedná se o děj řízený difúzí.

Z porovnání obr. 2.2 a 2.3 je patrný vliv kondicionace BDDFE. Na obr. 2.2 jsou naměřené cyklické voltamogramy před kondicionací elektrody, tyto voltamogramy nebylo možné vyhodnotit. Naproti tomu po kondicionaci elektrody (obr. 2.3) již cyklické voltamogramy odpovídají jednoelektronové reverzibilní reakci ferrokyanid/ferrikyanid. Dalšího zlepšení BDDFE bylo dosaženo po cyklování v kyselině dusičné. Bylo provedeno 10 cyklů v kyselině dusičné o koncentraci  $1 \text{ mol l}^{-1}$  v rozsahu potenciálů od 2,5 V až  $-2,5 \text{ V}$  při rychlosti nárůstu potenciálu  $100 \text{ mV s}^{-1}$ . Naměřené voltamogramy jsou zobrazeny na obr. 2.4.

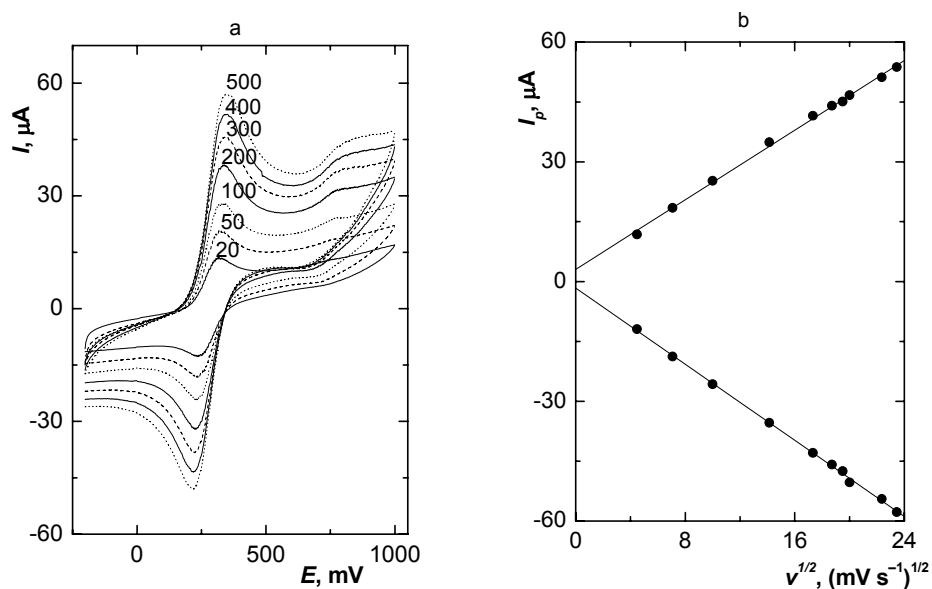


**Obr. 2.2**

Cyklické voltamogramy  $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  ferrokyanidu draselného v  $1 \text{ mol l}^{-1}$  chloridu draselném při různých rychlostech skenu uvedených v jednotkách  $\text{mV s}^{-1}$  u příslušných křivek. Měřeno na BDDFE před kondicionací elektrody.

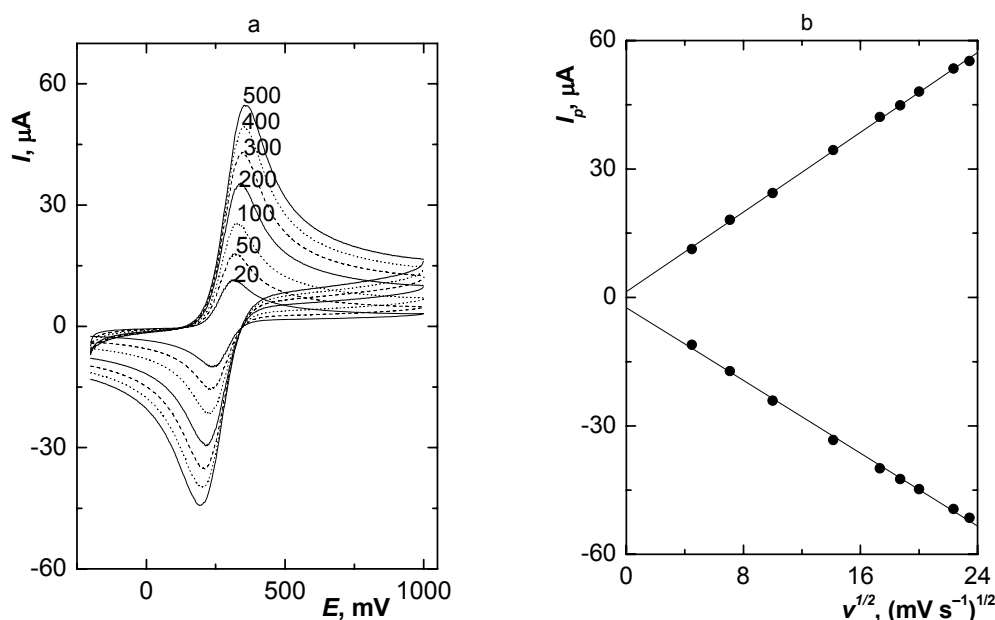
**Obr. 2.3**

Cyklické voltamogramy  $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  ferrokyanidu draselného v  $1 \text{ mol l}^{-1}$  chloridu draselném při různých rychlostech skenu uvedených v jednotkách  $\text{mV s}^{-1}$  u příslušných křivek (a) a příslušná lineární závislost proudů píků na odmocnině z rychlosti skenu (b). Měřeno na BDDFE po kondicionaci elektrody.

**Obr. 2.4**

Cyklické voltamogramy  $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  ferrokyanidu draselného v  $1 \text{ mol l}^{-1}$  chloridu draselném při různých rychlostech skenu uvedených v jednotkách  $\text{mV s}^{-1}$  u příslušných křivek (a) a příslušná lineární závislost proudů píků na odmocnině z rychlosti skenu (b). Měřeno na BDDFE po 10 cyklech v  $\text{HNO}_3$  ( $c = 1 \text{ mol l}^{-1}$ ).

V průběhu měření bylo prováděno čištění elektrody, kdy po sérii měření byla elektroda rozebrána, její části opláchnuty deonizovanou vodou, následně důkladně vysušeny a BDDF na křemíkové podložce ponořen na 10 minut do 2-propanolu v přítomnosti ultrazvuku. Nakonec byl také opláchnut vodou a řádně vysušen. Pokud nebyla elektroda delší dobu používána nebo v případě potřeby (snížení kvality měření, šum, píky v pufru) bylo ještě provedeno cyklování v kyselině dusičné. Dále byla elektroda průběžně testována redoxním systémem ferrokyanid/ferrikyanid. V průběhu měření sérií vzorků nedocházelo ke zhoršení, naopak na voltamogramech zaznamenaných po ukončení měření jsou užší a lépe vyvinuté píky, jak je patrné z obr. 2.5.



**Obr. 2.5**

Cyklické voltamogramy  $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  ferrokyanidu draselného v  $1 \text{ mol l}^{-1}$  chloridu draselném při různých rychlostech skenu uvedených v jednotkách  $\text{mV s}^{-1}$  u příslušných křivek (a) a příslušná lineární závislost proudů píků na odmocnině z rychlosti skenu (b). Měřena série vzorků na BDDFE po ukončení série měření vzorků.

## 2.3 Pracovní postupy

Při voltametrických měřeních bylo do polarografické nádoby odpipetováno 9 ml BR pufru o příslušném pH a následně automatickou pipetou přidány takové objemy vzorku a deionizované vody, aby bylo dosaženo požadované koncentrace vzorku při celkovém objemu měřeného roztoku 10 ml. Roztok byl zbaven kyslíku probubláním dusíkem po dobu 5 min a následně byla zaznamenána voltametrická křivka. Před každým dalším měřením byl roztok znovu probublán dusíkem. Mezi měřeními trvalo bublání 20 s. Křivky byly měřeny za laboratorní teploty. Každé měření bylo zpravidla opakováno čtyřikrát.

Při měření opakovatelnosti trvalo probublání dusíkem mezi měřeními 20 s a měření bylo pětáctyřicetkrát opakováno.

Při cyklické voltametii bylo do polarografické nádoby odpipetováno 5 ml BR pufru o příslušném pH a přidáno 5 ml dané látky. Roztok byl probublán 5 min dusíkem a následně byly zaznamenány křivky. Byly zaznamenány 3 cykly, mezi kterými nebylo prováděno bublání dusíkem.

Mez stanovitelnosti ( $L_0$ ) byla počítána dvěma způsoby. Při prvním způsobu byla mez stanovitelnosti ( $L_0$ ) počítána s pomocí programu ADSTAT, který ji počítá jako nejmenší hodnotu signálu, pro kterou je relativní směrodatná odchylka predikce z kalibračního grafu dostatečně malá a rovná číslu 0,1 (cit.<sup>50</sup>). Při druhém způsobu byla mez stanovitelnosti ( $L_0$ ) počítána jako koncentrace, při které je hodnota proudové odezvy rovna desetinásobku směrodatné odchylky stanovení sledované látky o koncentraci odpovídající nejnižšímu bodu příslušné kalibrační přímky.<sup>51</sup> Směrodatná odchylka byla počítána z dat získaných při druhém až pětáctyřicátém měření.

DC voltamogramy získané z měření vlivu pH byly vyhodnocovány jako vlny a to prodloužením částí křivek před a po vzrůstu vlny. Mezi těmito přímkami je nalezen inflexní bod, z něhož je vztyčena přímka rovnoběžná s osou y. Rozdíl průsečíků přímky a prodloužených částí je roven výšce vlny. Vyhodnocení DC voltamogramů koncentračních závislostí bylo provedeno následujícím způsobem: základní linie elektrolytu byla prodloužena a výška DC voltametrického píku byla odečtena v maximu daného DC voltametrického píku.

Při vyhodnocování získaných DP voltamogramů byla nejprve vytvořena spojnice minim píku a odečtení bylo provedeno v maximu tohoto píku.

## Modelové vzorky

Jako vzorek pitné vody byla použita voda z rozvodné sítě v budově chemických kateder PřF UK (Hlavova 8, Praha 2). Voda z kohoutku byla nechána po dobu 5 minut odtéci a poté byl odebrán vzorek. Vzorek říční vody byl odebrán z řeky Sázavy na Stvořidlech u Ledče nad Sázavou (most na Stvořidlech) a to 4 m od břehu, přibližně z hloubky 20 cm.

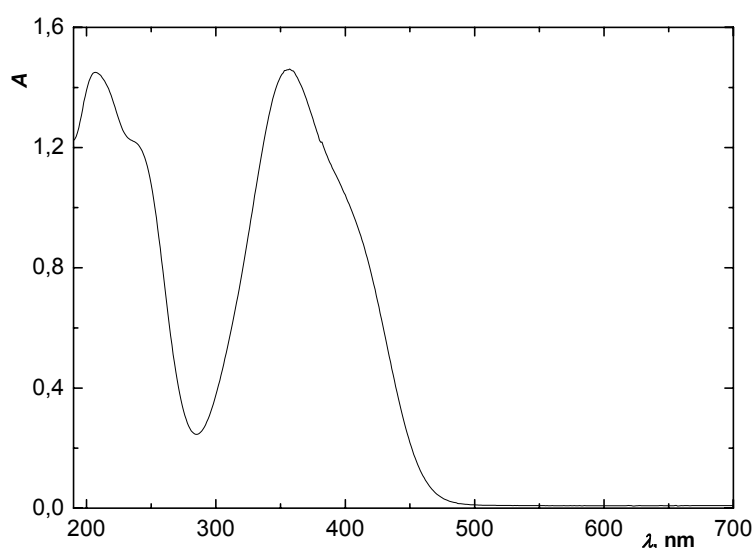
Při voltametrických měřeních bylo do odměrné baňky odpipetováno 5 ml vzorku vody, přidáno příslušné množství studované látky (dle požadované koncentrace) a nakonec byl roztok doplněn BR pufrem o daném pH na 10 ml. Roztok byl převeden do polarografické nádoby a zbaven kyslíku probubláním dusíkem po dobu 5 min. Následně byla zaznamenána křivka. Mezi měřeními bylo prováděno bublání dusíkem po dobu 20 s. Křivky byly měřeny za laboratorní teploty. Každé měření bylo zpravidla opakováno čtyřikrát.

Při měření opakovatelnosti trvalo probublání dusíkem mezi měřeními 20 s. Měření bylo pětáctyřicetkrát opakováno.

Všechny naměřené křivky byly vyhodnocovány stejným způsobem. Píky byly vyhodnoceny odečtením proudu mezi spojnicí minim daného píku a jeho maximem.

## 2.4 Stálost zásobního roztoku

Stálost zásobního roztoku kyseliny pikrové o koncentraci  $1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$  v deionizované vodě byla sledována spektrofotometricky v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 mm. Referentní kyveta byla naplněna deionizovanou vodou. Absorbance zásobního roztoku byla měřena při vlnových délkách, při nichž měla studovaná látka absorpční maxima ( $\lambda = 207$  a  $357 \text{ nm}$ ). Absorpční spektrum studované látky je uvedeno na obr. 2.6. Výsledky měření stálosti zásobního roztoku jsou shrnuty v tab. 2.1 a 2.2.



**Obr. 2.6**

Absorpční spektrum roztoku TNF ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) v deionizované vodě. Měřeno proti deionizované vodě v křemenných kyvetách o měrné tloušťce 1 mm.

**Tab. 2.1**

Spektrofotometrické studium stálosti zásobního roztoku TNF ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) v deionizované vodě při vlnové délce 207 nm. Číselné hodnoty udávají relativní hodnotu koncentrace v % proti hodnotě koncentrace čerstvě připraveného roztoku.

Dny	0	1	6	13	41	50	72
%	100	101,1	98,3	105,3	101,3	104,1	101,5
<i>A</i>	1,450	1,466	1,426	1,527	1,469	1,510	1,472

**Tab. 2.2**

Spektrofotometrické studium stálosti zásobního roztoku TNF ( $c = 1 \times 10^{-3} \text{ mol l}^{-1}$ ) v deionizované vodě při vlnové délce 357 nm. Číselné hodnoty udávají relativní hodnotu koncentrace v % proti hodnotě koncentrace čerstvě připraveného roztoku.

Dny	0	1	6	13	41	50	72
%	100	99,9	98,1	101,5	101,7	101,6	100,5
<i>A</i>	1,461	1,460	1,433	1,483	1,486	1,485	1,468

Zásobní roztok kyseliny pikrové je tedy stálý minimálně po dobu 72 dní. Stálost roztoku MDNF již byla prokázána v bakalářské práci.<sup>52</sup>

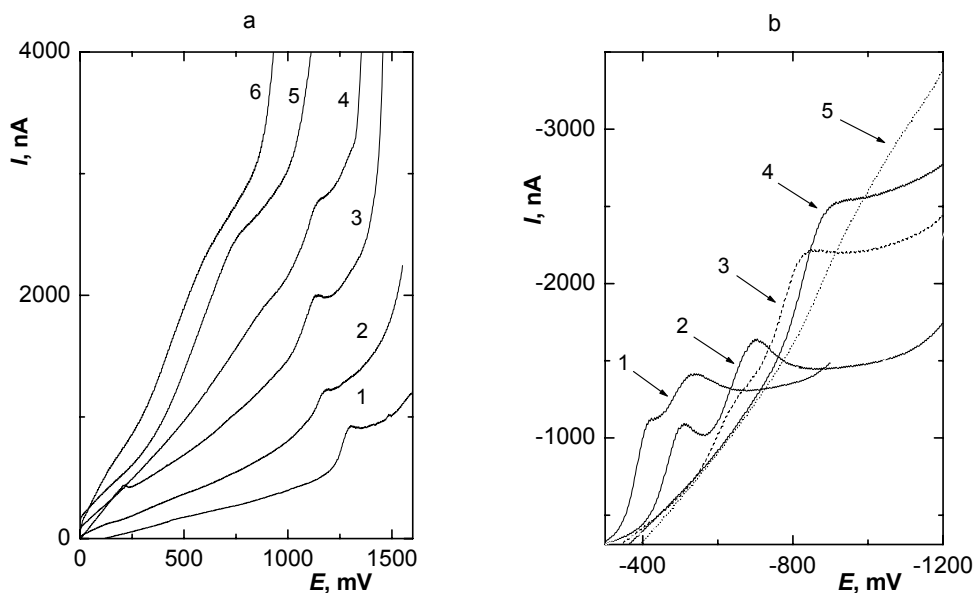
### 3. VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ

#### 2-METHYL-4,6-DINITROFENOLU

Voltametrické stanovení MDNF metodou DCV a DPV bylo předmětem bakalářské práce.<sup>52</sup> Vybrané výsledky jsou shrnuty v kapitole 3.1 a 3.2 a rozšířeny o aplikace na modelových vzorcích vody.

#### 3.1 DC voltametrie

Metodou DC voltametrie bylo provedeno stanovení MDNF na BDDFE ve vodném prostředí BR pufru. Vybrané voltamogramy na obr. 3.1 ukazují vliv pH na chování studované látky. Získané výsledky jsou shrnuty v tab. 3.1. Koncentrační závislost byla měřena v prostředí BR pufru o pH 2 pro oxidaci a pH 5 pro redukci. Voltamogramy nejnižších dosažených koncentračních rozmezí jsou zobrazeny na obr. 3.2 a 3.3. Parametry kalibračních přímek pro stanovení MDNF metodou DCV jsou uvedeny v tab. 3.2.



**Obr. 3.1**

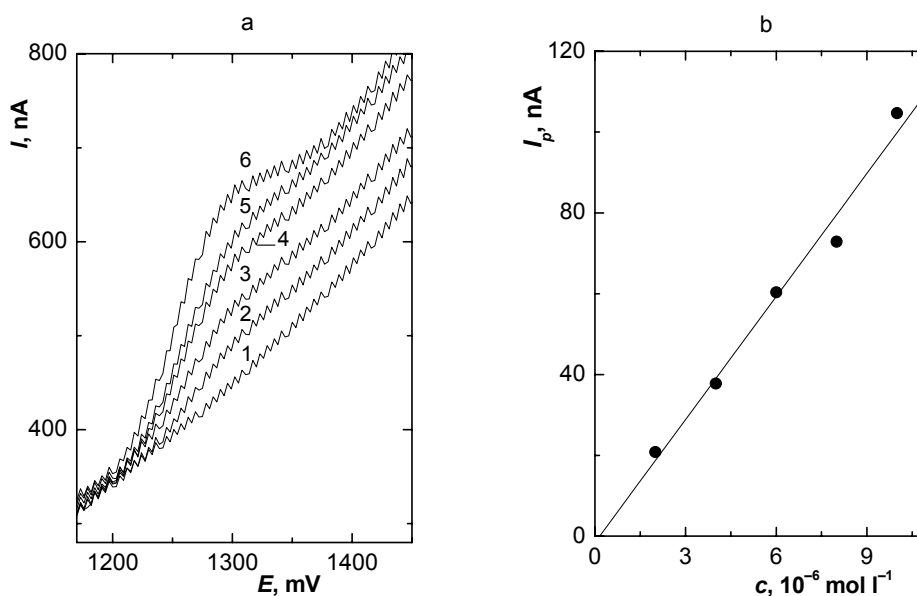
Voltamogramy MDNF ( $c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 (1); 4 (2); 6 (3); 7 (4); 9 (5); 11 (6) pro anodickou oxidaci (a), o pH 2 (1); 4 (2); 6 (3); 7 (4); 9 (5) pro katodickou redukci (b).



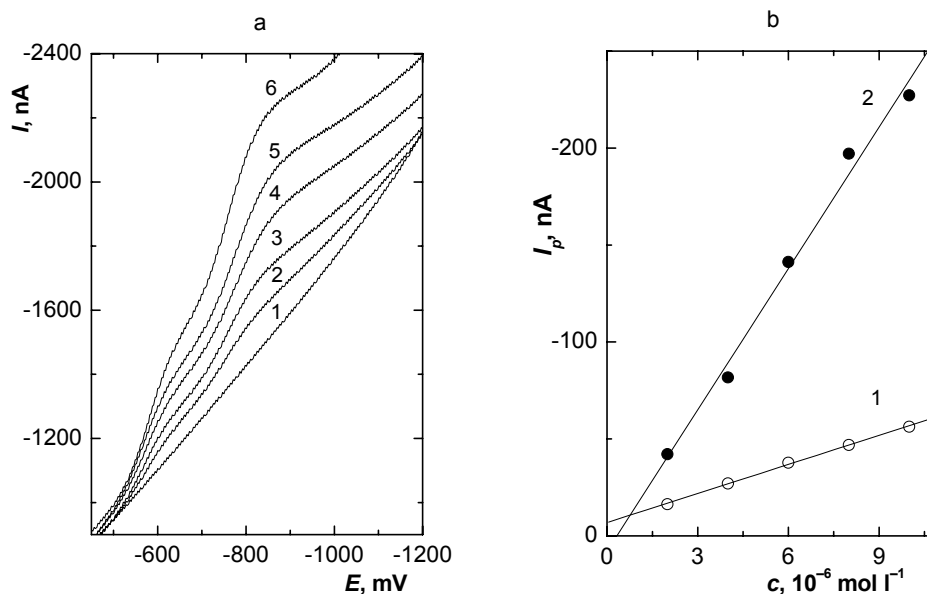
**Tab. 3.1**

Vliv pH na DC voltamogramy anodické oxidace a katodické redukce MDNF ( $c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru.

pH	Anodická oxidace		Katodická redukce			
	$E_p$	$I_p$	$E_p^1$	$I_p^1$	$E_p^2$	$I_p^2$
2	1301	206,3	-412	-192,2	-531	-197,0
3	1235	154,2	-509	-185,7	-684	-146,3
4	1176	101,4	-507	-271,4	-699	-377,8
5	1148	88,8	-554	-245,4	-736	-463,6
6	1125	210,2	-633	-55,1	-829	-458,6
7	1139	158,7	—	—	-890	-677,3
8	1113	294,3	—	—	-1070	-166,0
9	736	278,8	—	—	-975	-113,9
10	627	252,5	—	—	—	—
11	580	116,6	—	—	—	—

**Obr 3.2**

Voltamogramy anodické oxidace MDNF měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

**Obr. 3.3**

Voltamogramy katodické redukce MDNF měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

**Tab. 3.2**

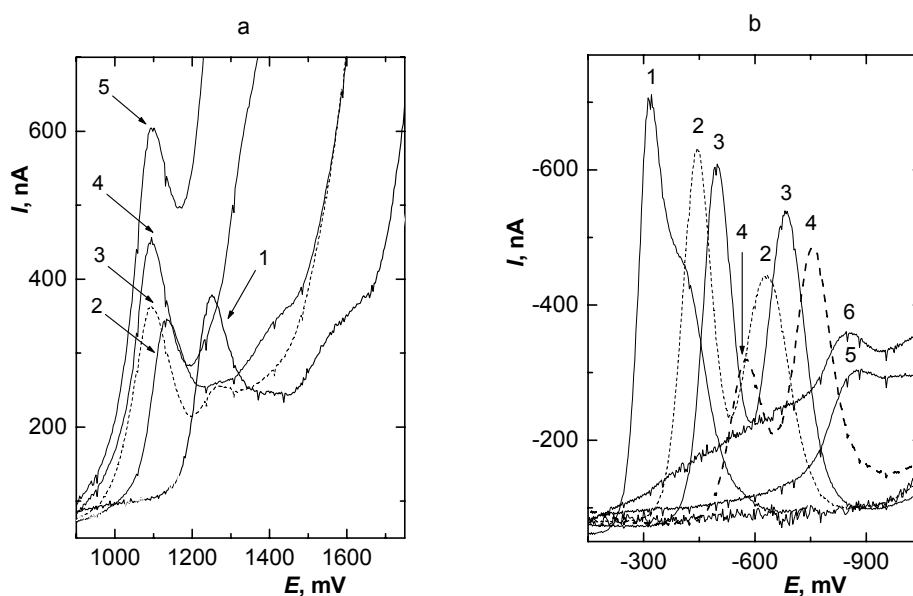
Parametry kalibračních přímek pro stanovení MDNF metodou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 pro anodickou oxidaci a pH 5 pro katodickou redukci.

$c$ $\text{mol l}^{-1}$	směrnice $\text{nA mol l}^{-1}$	úsek $\text{nA}$	korelační koeficient	$L_Q^{ADSTAT}$ $\text{mol l}^{-1}$	$L_Q$ $\text{mol l}^{-1}$
Anodická oxidace					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$1,01 \times 10^7$	-1,5	0,9910	$7 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
Katodická redukce 1. DC voltametrický pík					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-2,43 \times 10^8$	7,8	-0,9948	$6 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-7}$
Katodická redukce 2. DC voltametrický pík					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-4,99 \times 10^8$	-6,9	-0,9993	$6 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-6}$

### 3.2 Diferenční pulsní voltametrie

Chování MDNF při DPV v prostředí BR pufru o různých hodnotách pH je znázorněno na obr. 3.4. Vliv pH ukazuje tab. 3.3. Ze získaných výsledků bylo pro stanovení MDNF vybráno jako optimální pH 8 pro anodickou oxidaci a pH 5 pro katodickou redukci. V těchto prostředí byla naměřena koncentrační závislost v koncentračním rozmezí  $(2-10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  a  $(2-10) \times 10^{-7} \text{ mol l}^{-1}$  (obr. 3.5 a 3.6). Při oxidaci v nižším koncentračním rozmezí nebyly pozorovány vyhodnotitelné píky. Parametry získaných kalibračních přímek jsou uvedeny v tab. 3.4.

Diferenční pulsní voltametrie byla vybrána ke stanovení MDNF v modelových vzorcích vody z důvodu větší citlivosti metody a snadnějšího vyhodnocení voltamogramů.



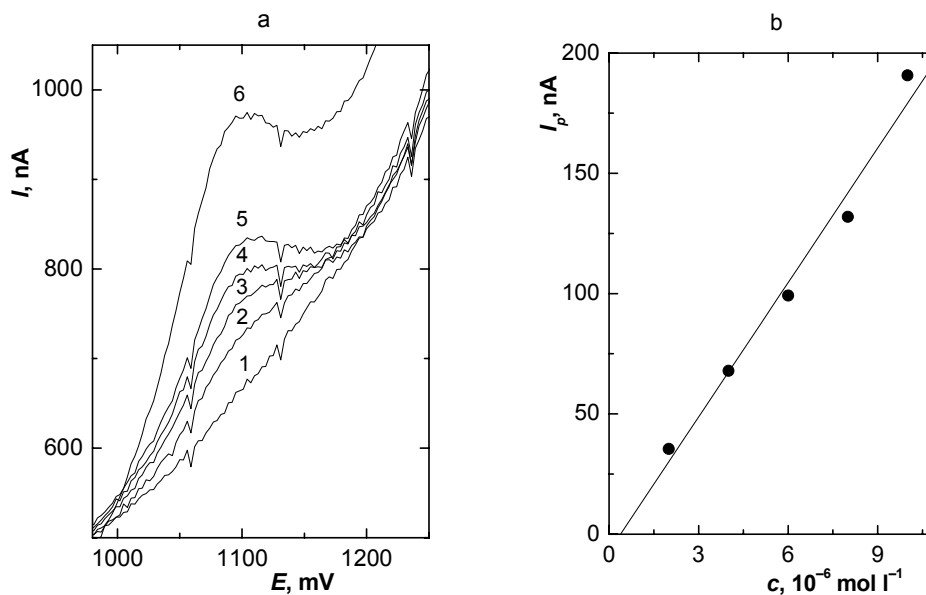
**Obr. 3.4**

Voltamogramy MDNF ( $c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 (1); 4 (2); 6 (3); 8 (4); 9 (5) pro anodickou oxidaci (a), o pH 2 (1); 4 (2); 5 (3); 6 (4); 8 (5); 10 (6) pro katodickou redukci (b).

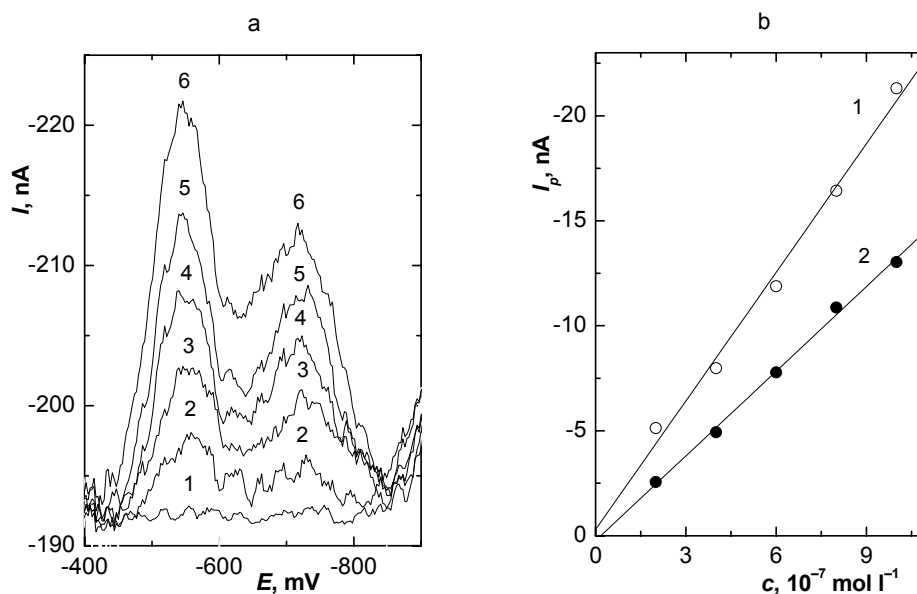
**Tab. 3.3**

Vliv pH na DP voltamogramy anodické oxidace a katodické redukce MDNF ( $c = 1 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru.

pH	Anodická oxidace				Katodická redukce			
	$E_p^1$ mV	$I_p^1$ nA	$E_p^2$ mV	$I_p^2$ nA	$E_p^1$ mV	$I_p^1$ nA	$E_p^2$ mV	$I_p^2$ nA
2	1248	197,2	1566	18,41	-316	-343,1	—	—
3	1192	170,6	1419	18,56	-448	-298,6	—	—
4	1130	160,0	1401	9,48	-443	-448,8	-632	-250,1
5	1100	159,1	1265	12,70	-495	-438,8	-685	-350,1
6	1091	197,5	1264	20,65	-572	-157,0	-756	-293,1
7	1091	199,0	1261	16,51	-616	-30,4	-810	-244,4
8	1091	230,8	—	—	—	—	-860	-66,3
9	1093	231,2	—	—	—	—	-864	-40,2
10	—	—	—	—	—	—	-838	-61,1
11	—	—	—	—	—	—	-826	-65,0
12	—	—	—	—	—	—	-804	-187,0

**Obr 3.5**

Voltamogramy anodické oxidace MDNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 8.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

**Obr. 3.6**

Voltamogramy katodické redukce MDNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-7}$  (2);  $4 \times 10^{-7}$  (3);  $6 \times 10^{-7}$  (4);  $8 \times 10^{-7}$  (5);  $1 \times 10^{-6}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b), kde je 1. pík (1) a 2. pík (2).

**Tab. 3.4**

Parametry kalibračních přímk pro stanovení MDNF metodou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 8 pro anodickou oxidaci a pH 5 pro katodickou redukci.

$c$ $\text{mol l}^{-1}$	směrnice $\text{nA mol l}^{-1}$	úsek $\text{nA}$	korelační koeficient	$L_Q^{ADSTAT}$ $\text{mol l}^{-1}$	$L_Q$ $\text{mol l}^{-1}$
Anodická oxidace					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$1,87 \times 10^7$	-7,3	0,9898	$8 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-7}$
Katodická redukce 1. pík					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-1,77 \times 10^7$	2,3	-0,9990	—	—
$(2-10) \times 10^{-7}$	$-2,04 \times 10^6$	-0,3	-0,9951	$5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$
Katodická redukce 2. pík					
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-1,55 \times 10^7$	15,5	-0,9948	—	—
$(2-10) \times 10^{-7}$	$-1,34 \times 10^6$	0,2	-0,9985	$3 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-6}$

### 3.2.1 Stanovení v modelových vzorcích

Stanovení MDNF bylo provedeno metodou DPV na BDDFE v pitné vodě a říční vodě. Vzorky vody nebyly upravovány, bylo provedeno přímé stanovení. Při měření nebyly pozorovány žádné rušící látky v modelových vzorcích vod. Stanovovaný roztok vždy obsahoval 5 ml pitné vody a příslušné množství BR pufru, jak je uvedeno v kapitole Pracovní postupy. Hodnota pH BR pufru pro stanovení v oblasti kladných potenciálů byla 8 a v oblasti záporných potenciálů 5.

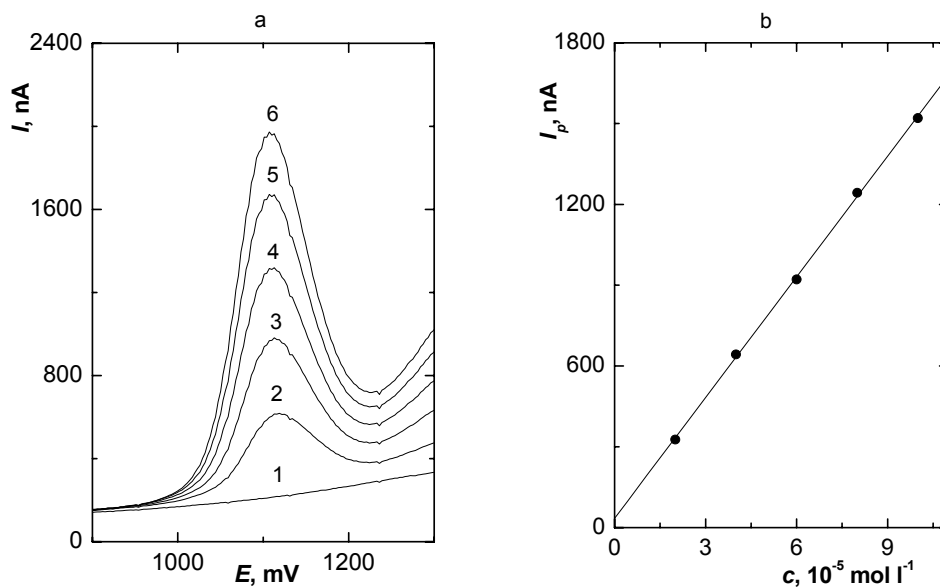
#### PITNÁ VODA

Koncentrační závislost byla naměřena v rozmezí  $(2-10) \times 10^{-5}$  a  $(2-10) \times 10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup> a to pro anodickou oxidaci (obr. 3.7 a 3.8) i katodickou redukci studované látky (obr. 3.9 a 3.10). Parametry kalibračních přímek jsou uvedeny v tab. 3.5. Pro koncentraci nižší než  $2 \times 10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup> nebyly pozorovány vyhodnotitelné píky. Při této koncentraci bylo provedeno pětadvacet po sobě jdoucích měření. Ze získaných hodnot byla určena mez stanovitelnosti.

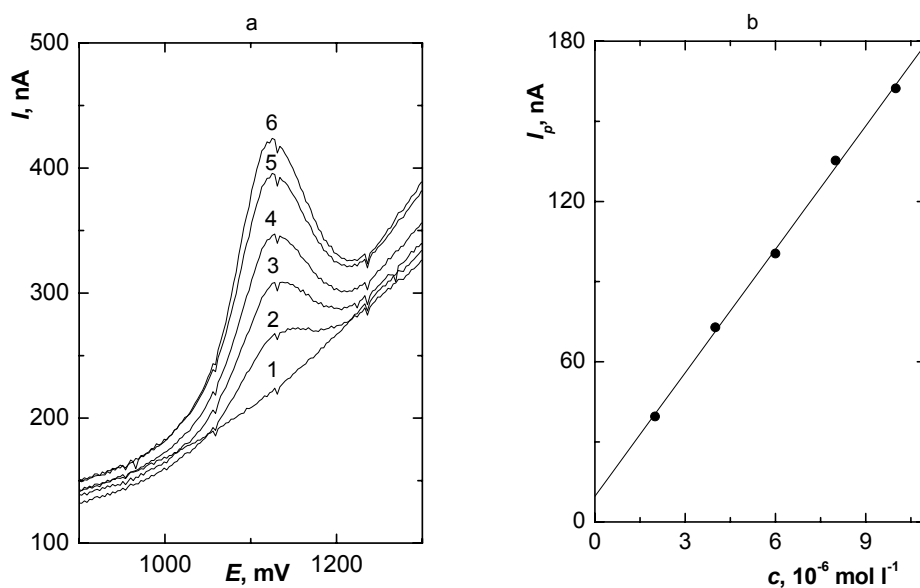
**Tab. 3.5**

Parametry kalibračních přímek pro stanovení MDNF metodou DPV na BDDFE v pitné vodě, v prostředí BR pufru o pH 8 pro anodickou oxidaci a pH 5 pro katodickou redukci.

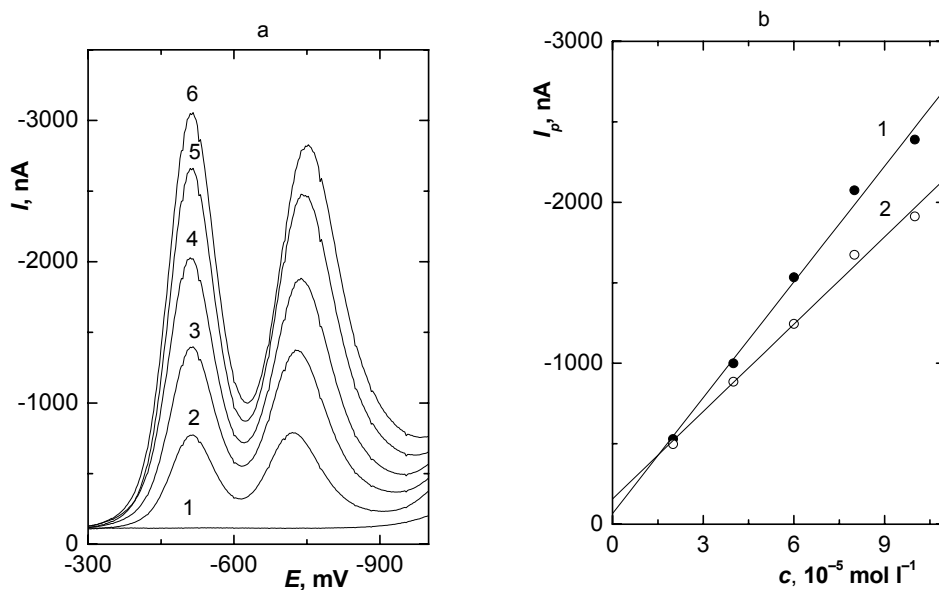
<i>c</i> mol l <sup>-1</sup>	směrnice nA mol l <sup>-1</sup>	úsek nA	korelační koeficient	<i>L<sub>Q</sub><sup>ADSTAT</sup></i> mol l <sup>-1</sup>	<i>L<sub>Q</sub></i> mol l <sup>-1</sup>
Anodická oxidace					
$(2-10) \times 10^{-5}$	$1,49 \times 10^7$	34,95	0,9997	—	—
$(2-10) \times 10^{-6}$	$1,54 \times 10^7$	9,69	0,9993	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
Katodická redukce 1. pík					
$(2-10) \times 10^{-5}$	$-2,40 \times 10^7$	-66,72	-0,9967	—	—
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-2,15 \times 10^7$	-16,89	-0,9998	$3 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$
Katodická redukce 2. pík					
$(2-10) \times 10^{-5}$	$-1,81 \times 10^7$	-157,23	-0,9969	—	—
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-2,10 \times 10^7$	-23,39	-0,9936	$5 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$

**Obr. 3.7**

Voltamogramy anodické oxidace MDNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku pitné vody, v prostředí BR pufru o pH 8.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6) mol l<sup>-1</sup> (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

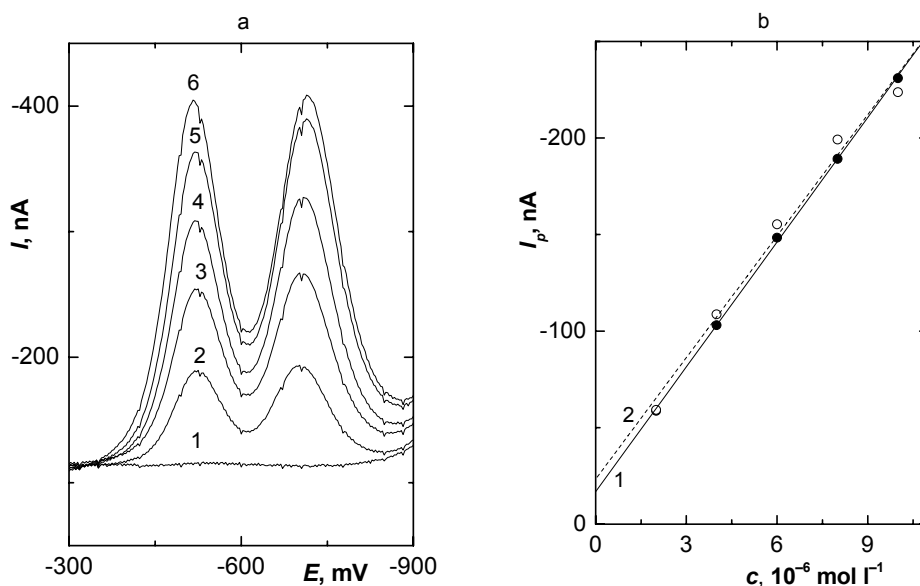
**Obr. 3.8**

Voltamogramy anodické oxidace MDNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku pitné vody, v prostředí BR pufru o pH 8.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6) mol l<sup>-1</sup> (a) a příslušná kalibrační závislost (b).



**Obr. 3.9**

Voltamogramy katodické redukce MDNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku pitné vody, v prostředí BR pufru o pH 5.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b), kde je 1. pík (1) a 2. pík (2).



**Obr. 3.10**

Voltamogramy katodické redukce MDNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku pitné vody, v prostředí BR pufru o pH 5.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b), kde je 1. pík (1) a 2. pík (2).



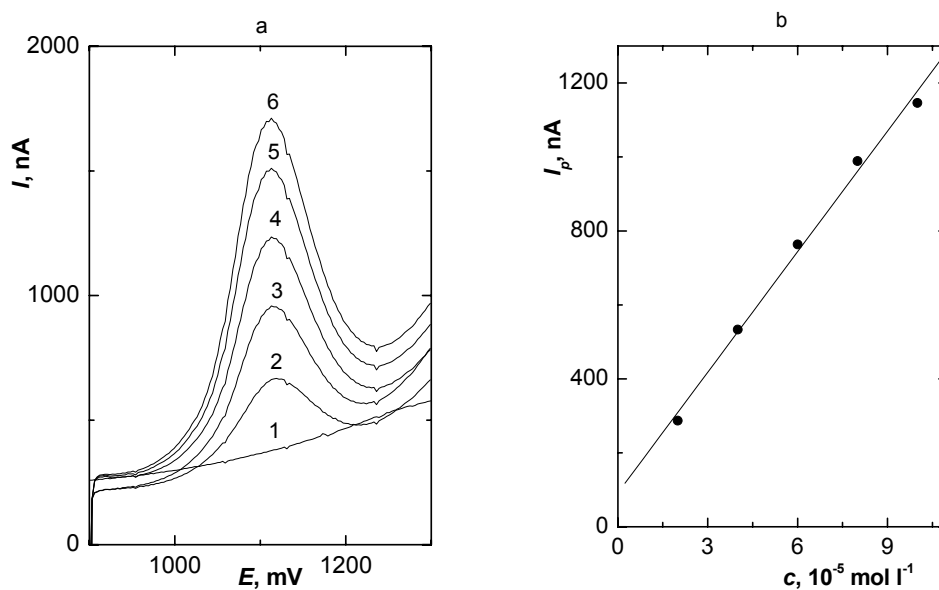
## ŘÍČNÍ VODA

Koncentrační závislost byla naměřena v rozmezí  $(2-10) \times 10^{-5}$  a  $(2-10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  a to pro anodickou oxidaci (obr. 3.11 a 3.12) i katodickou redukci studované látky (obr. 3.13 a 3.14). Parametry kalibračních přímek jsou uvedeny v tab. 3.6. Pro koncentraci nižší než  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  nebyly pozorovány vyhodnotitelné píky. Při této koncentraci bylo provedeno pětadvacet po sobě jdoucích měření. Ze získaných hodnot byla určena mez stanovitelnosti.

**Tab. 3.6**

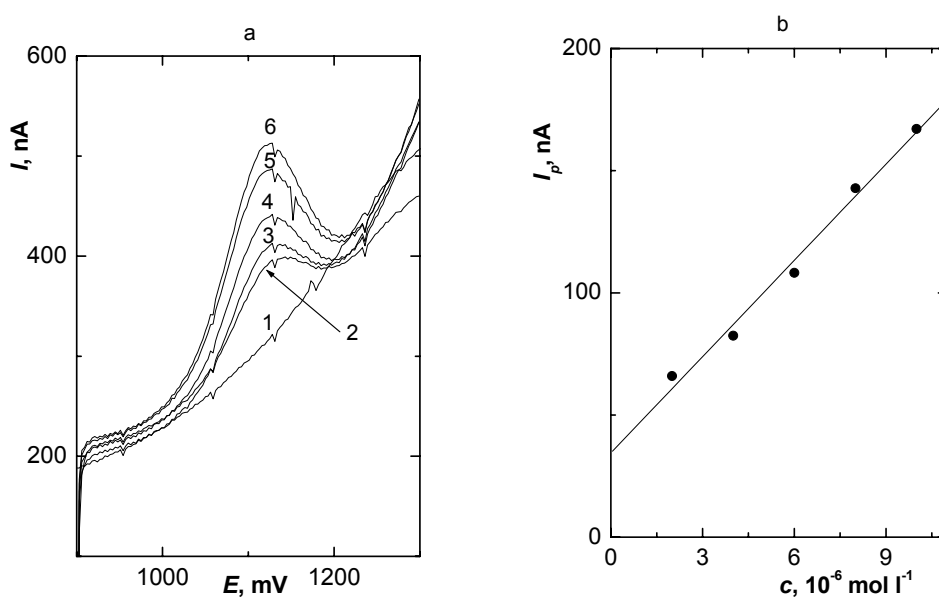
Parametry kalibračních přímek pro stanovení MDNF metodou DPV na BDDFE v říční vodě, v prostředí BR pufru o pH 8 pro anodickou oxidaci a pH 5 pro katodickou redukci.

<i>c</i> mol l <sup>-1</sup>	směrnice nA mol l <sup>-1</sup>	úsek nA	korelační koeficient	<i>L<sub>Q</sub><sup>ADSTAT</sup></i> mol l <sup>-1</sup>	<i>L<sub>Q</sub></i> mol l <sup>-1</sup>
Anodická oxidace					
$(2-10) \times 10^{-5}$	$1,09 \times 10^7$	91,75	0,9971	—	—
$(2-10) \times 10^{-6}$	$1,31 \times 10^7$	34,53	0,9938	$3 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$
Katodická redukce 1. pík					
$(2-10) \times 10^{-5}$	$-1,08 \times 10^7$	43,42	-0,9989	—	—
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-9,81 \times 10^6$	-5,38	-0,9924	$2 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$
Katodická redukce 2. pík					
$(2-10) \times 10^{-5}$	$-1,14 \times 10^7$	-17,95	-0,9924	—	—
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-1,53 \times 10^7$	21,90	-0,9924	$3 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$



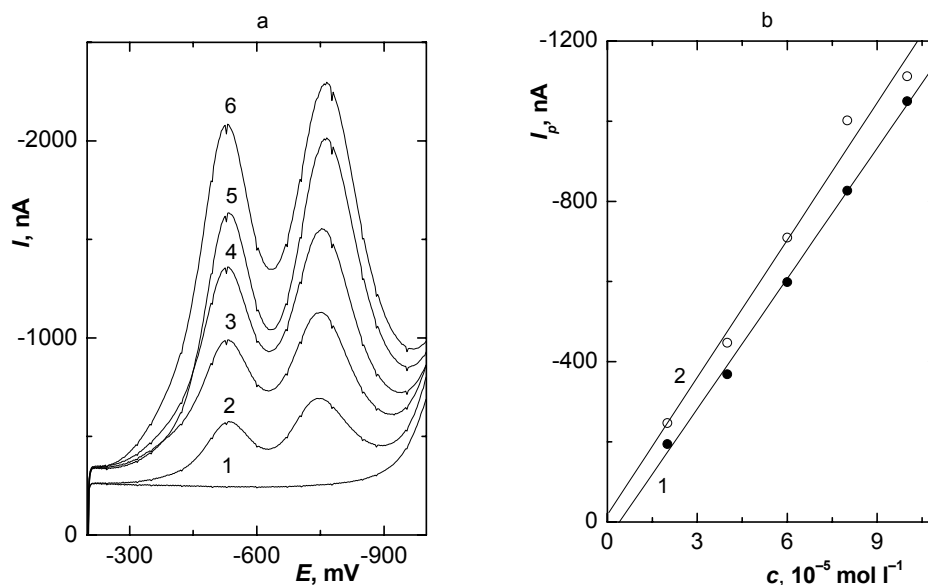
**Obr. 3.11**

Voltamogramy anodické oxidace MDNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku říční vody, v prostředí BR pufru o pH 8.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

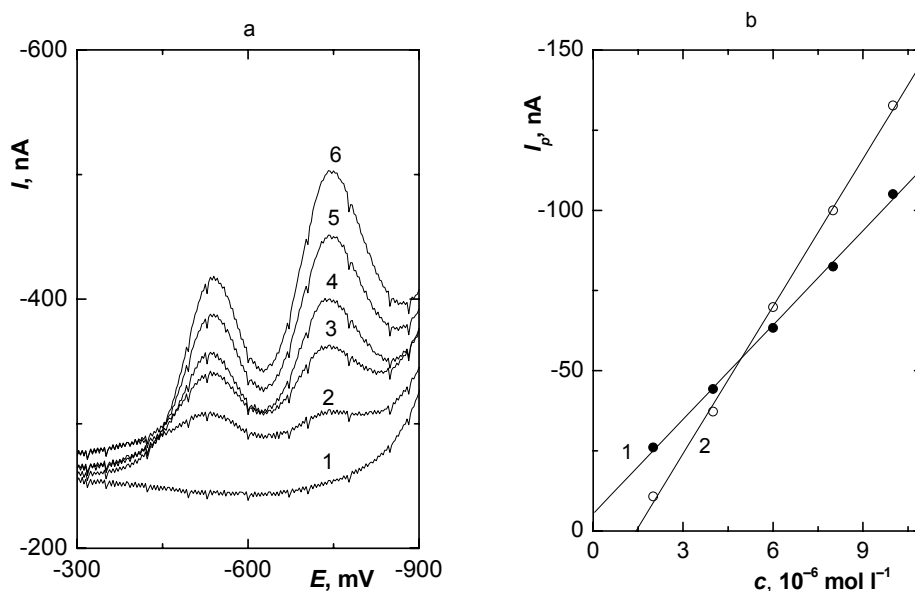


**Obr. 3.12**

Voltamogramy anodické oxidace MDNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku říční vody, v prostředí BR pufru o pH 8.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

**Obr. 3.13**

Voltamogramy katodické redukce MDNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku říční vody, v prostředí BR pufru o pH 5.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b), kde je 1. pík (1) a 2. pík (2).

**Obr. 3.14**

Voltamogramy katodické redukce MDNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku říční vody, v prostředí BR pufru o pH 5.  $c(\text{MDNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b), kde je 1. pík (1) a 2. pík (2).

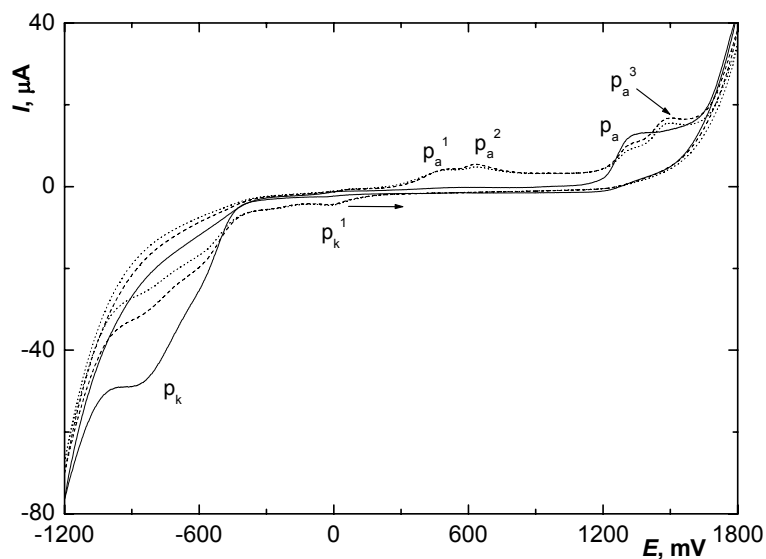
### 3.3 Cyklická voltametrie

Cyklická voltametrie je vhodnou metodou k objasnění mechanismů elektrochemických dějů. MDNF obsahuje jednu oxidovatelnou (hydroxyskupina) a dvě redukovatelné skupiny (nitroskupiny). Mechanismus elektrochemického chování této látky nebyl zcela objasněn. Nicméně některé kroky mohou být vysvětleny na základě již popsaného elektrochemického chování jiných nitrofenolů a nitrobenzenů. Počet vyměňovaných elektronů obecně závisí na prostředí, v němž dochází k redukci či oxidaci.

V této práci byly naměřeny cyklické voltamogramy MDNF při pH 2, 5, 7, 8 a 12. Naměřené voltamogramy jsou zobrazeny na obr. 3.15 – 3.24. Byla očekávána oxidace hydroxyskupiny na fenoxi kation a redukce nitroskupin na hydroxylaminoskupinu a následně na aminoskupinu. Koncentrace studované látky byla  $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Záznamy byly pořizovány skenováním od záporných potenciálů ke kladným a zpět, následně také od kladných potenciálů k záporným a zpět. Vždy byly provedeny tři cykly při rychlosti nárůstu potenciálu  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

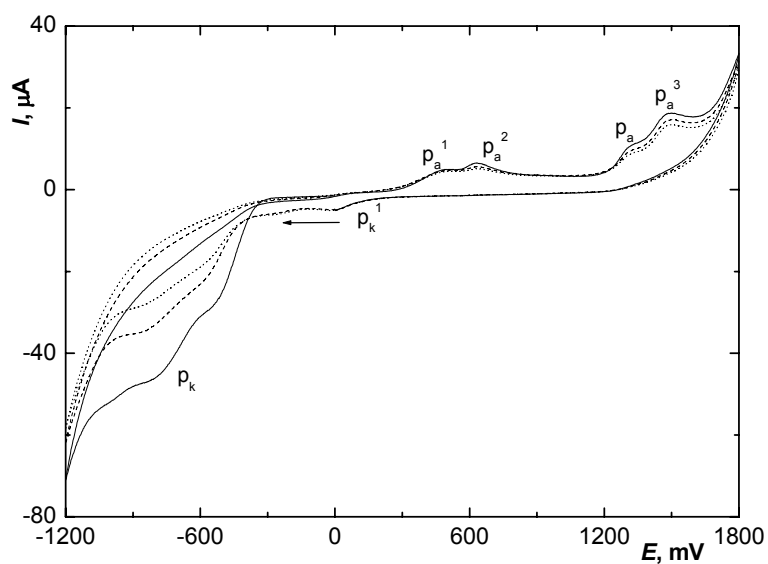
Na naměřených křivkách nalézáme při prvním cyklu ve směru kladných potenciálů pouze pík  $p_a$ , který odpovídá ireverzibilní oxidaci OH skupiny MDNF, a pík  $p_k$  náležící redukci nitroskupin. V dalších cyklech se dále objevují píky  $p_a^1$ ,  $p_a^2$ ,  $p_a^3$  a  $p_k^1$ . Tyto píky pravděpodobně patří produktům redukce nitroskupin. Tato skutečnost byla potvrzena při provedení záznamů pouze od  $-600 \text{ mV}$  do  $1500 \text{ mV}$ , kdy se zmíněné píky neobjevily (obr. 3.25 a 3.26). Jejich přítomnost je tedy podmíněna vlastní redukcí látky. Pík  $p_k^1$  pravděpodobně vzniká při zpětné redukci jednoho z oxidovaných produktů redukce MDNF. Pík  $p_a^3$  se objevuje pouze při pH 2.

Potenciál všech píků se s rostoucím pH posouvá k záporným hodnotám potenciálu. Výška píků  $p_a$ ,  $p_k$  s rostoucím počtem záznamů klesá. Dochází k pasivaci elektrody, jelikož mezi měřením není prováděno probublávání dusíkem. Dále je patrné, že s rostoucím pH dochází k lepšímu oddělení píků  $p_a^1$ ,  $p_a^2$ . Píky jsou užší a lépe vyvinuté.



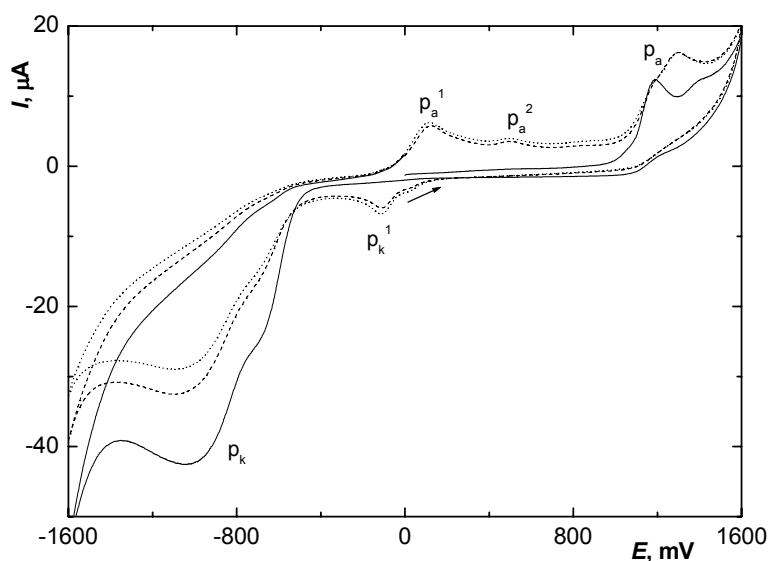
**Obr. 3.15**

Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = -1200 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1800 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (····); píky jsou popsány v textu.



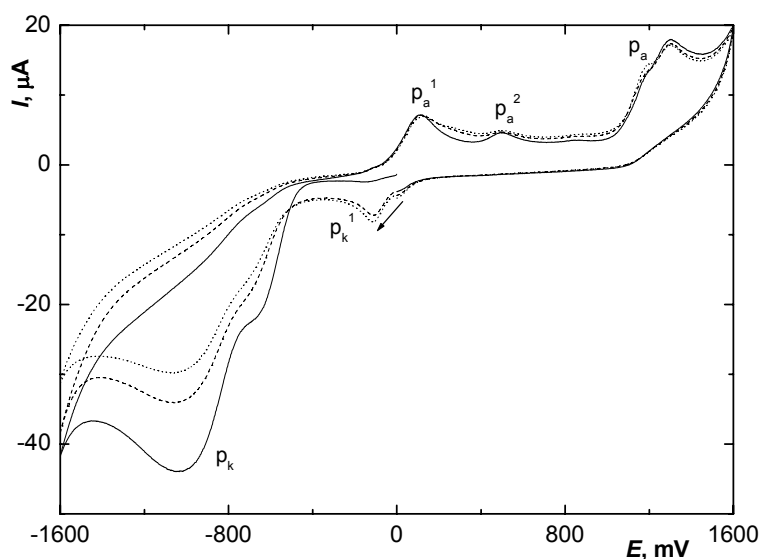
**Obr. 3.16**

Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = 1800 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -1200 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (····); píky jsou popsány v textu.



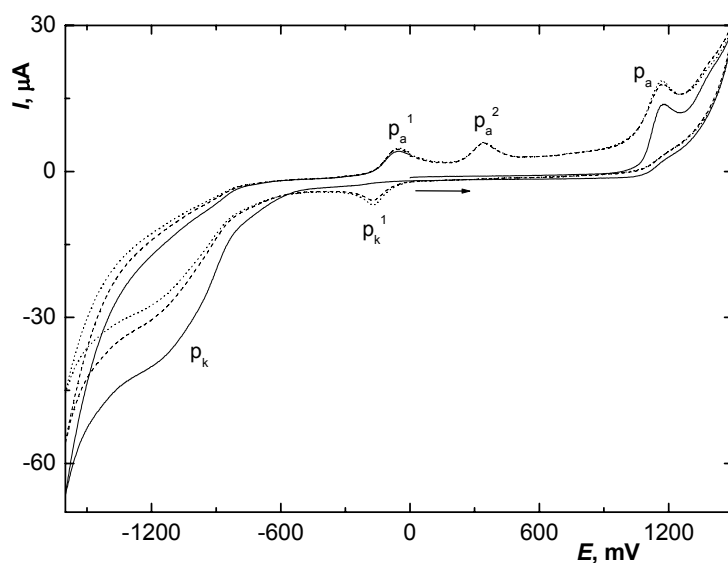
**Obr. 3.17**

Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = -1600 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1600 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



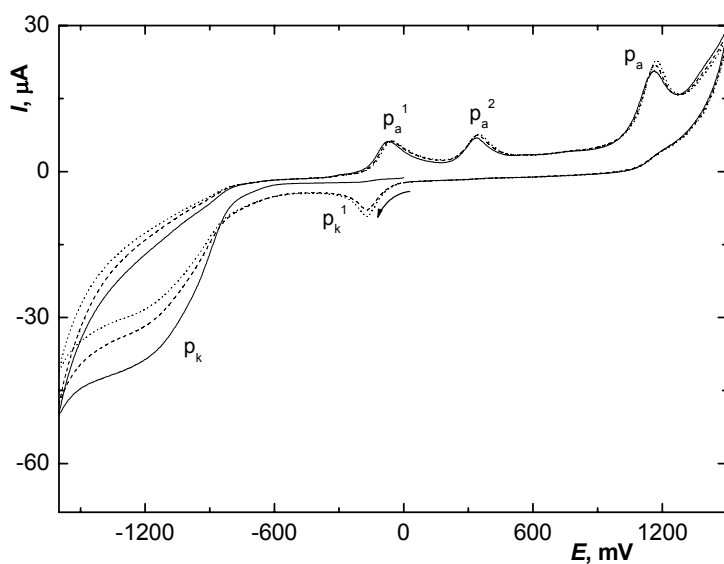
**Obr. 3.18**

Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 5. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = 1600 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -1600 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



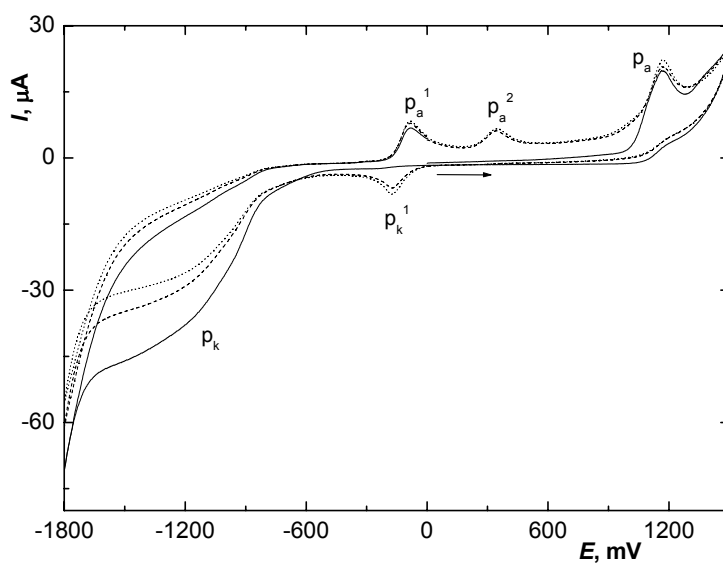
**Obr. 3.19**

Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = -1600 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1500 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



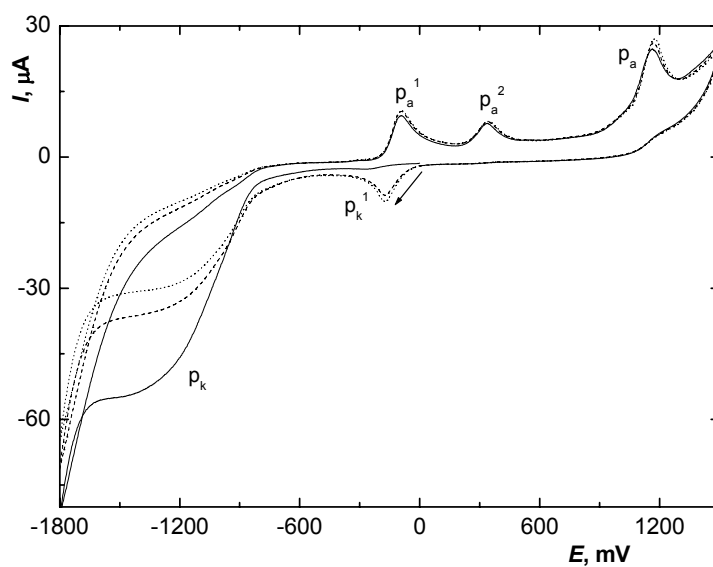
**Obr. 3.20**

Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = 1500 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -1600 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



**Obr. 3.21**

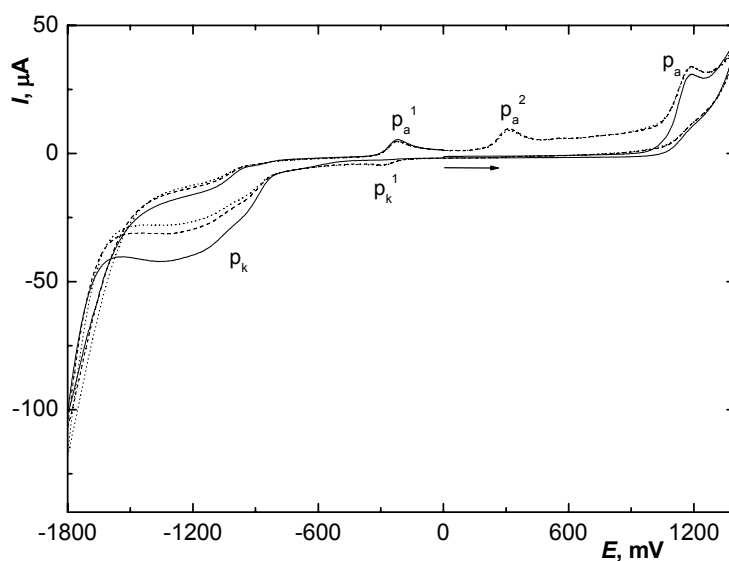
Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 8. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = -1800 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1500 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



**Obr. 3.22**

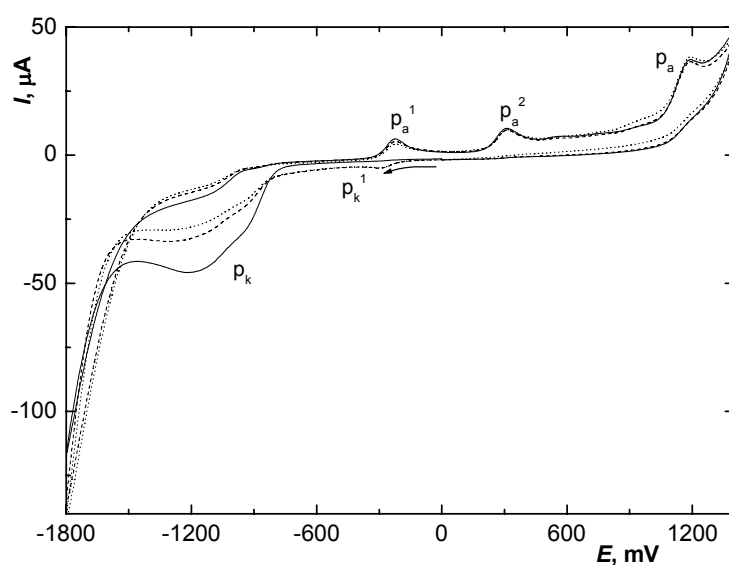
Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 8. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = 1500 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -1800 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.





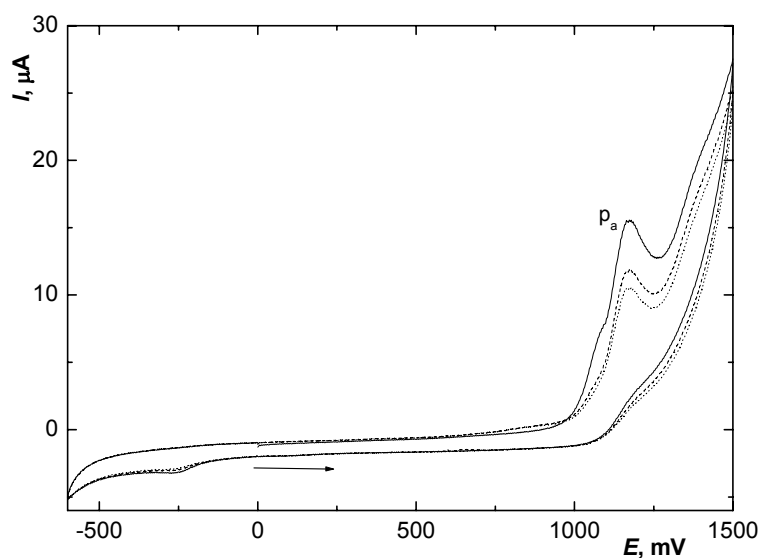
**Obr. 3.23**

Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 12. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = -1800 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1400 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



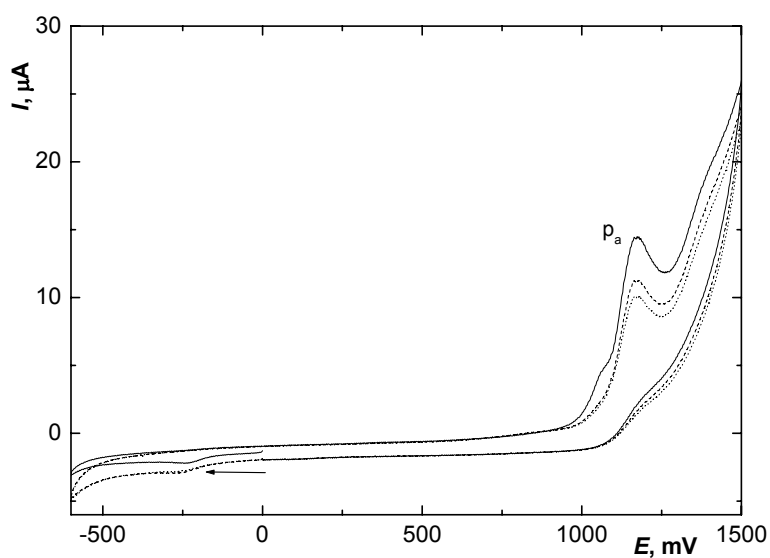
**Obr. 3.24**

Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 12. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = 1400 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -1800 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



**Obr. 3.25**

Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = -600 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1500 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



**Obr. 3.26**

Cyklické voltamogramy MDNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = 1500 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -600 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.

## 4. VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ 2,4,6-TRINITROFENOLU

### 4.1 DC voltametrie

#### 4.1.1 Vliv pH

Vliv pH na chování TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) při DC voltametii na BDDFE byl sledován v prostředí BR pufru v rozmezí pH 2 až 12. Látka poskytovala DC voltametrické píky v oblasti kladných i záporných potenciálů.

Zaznamenané voltametrické křivky na obr. 4.1 a 4.2 ukazují chování látky v oblasti kladných potenciálů. Látka zde poskytovala pouze jeden DC voltametrický pík pro všechna pH s výjimkou pH 9, kde nebyl pozorován žádný DC voltametrický pík. Tuto skutečnost zachycuje obr. 4.3, ze kterého je rovněž patrná závislost  $E_p$  na pH. Zjištěné závislosti  $E_p$  a  $I_p$  na pH roztoku jsou uvedeny v tab. 4.1.

Metodou lineární regrese byly pro závislost potenciálu DC voltametrického píku na pH vypočteny následující vztahy (platné pro anodickou oxidaci):

$$E_p \text{ (mV)} = -7,4 \times \text{pH} + 1607,4 \quad \text{korelační koeficient } -0,9093 \quad \text{pH 2–10}$$

$$E_p \text{ (mV)} = -650 \times \text{pH} + 8640 \quad \text{korelační koeficient } -1 \quad \text{pH 11 a 12}$$

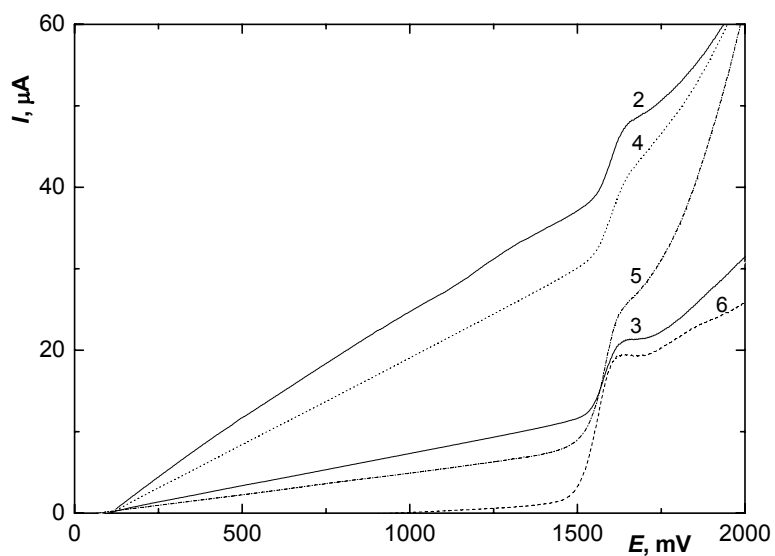
Na obr. 4.4 a 4.5 je zobrazen vliv pH pro oblast záporných potenciálů. Zde dochází k redukci nitroskupin a látka poskytuje v rozmezí pH 2–6 jeden DC voltametrický pík, při pH 7–10 dva DC voltametrické píky a při pH 11,12 tři DC voltametrické píky. Tato skutečnost je ukázána na obr. 4.6, kde je současně vidět závislost  $E_p$  na pH. Závislost potenciálu DC voltametrického píku a proudu DC voltametrického píku na pH roztoku je shrnuta v tab. 4.2.

Metodou lineární regrese byly pro závislost potenciálu DC voltametrického píku na pH vypočteny následující vztahy (odvozeno pro katodickou redukci a pouze pro rozmezí pH, ve kterém se daný DC voltametrický pík vyskytuje):

$$E_p^2 \text{ (mV)} = -27,8 \times \text{pH} - 467,3 \quad \text{korelační koeficient } -0,8936 \quad \text{pH 2–12}$$

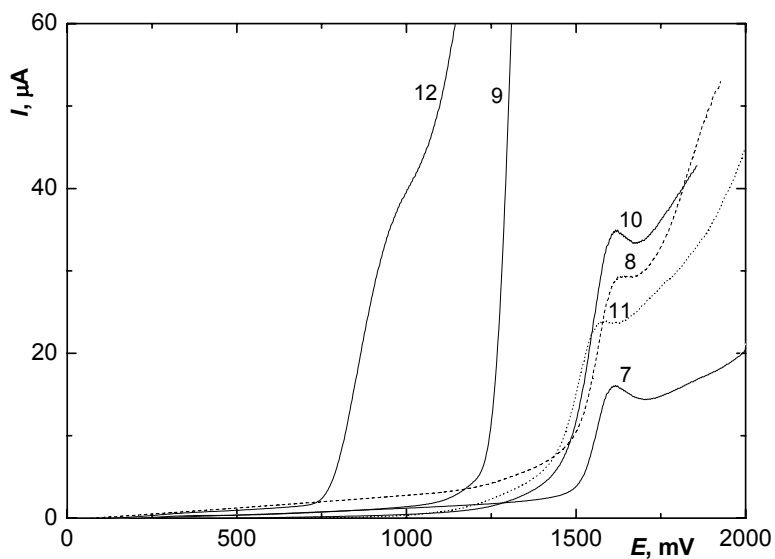
$$E_p^3 \text{ (mV)} = -16,7 \times \text{pH} - 106,8 \quad \text{korelační koeficient } -0,9051 \quad \text{pH 7–12}$$

Pro anodickou oxidaci TNF bylo vybráno jako optimální prostředí BR pufru o pH 10, kde látka poskytuje nejvyšší DC voltametrický pík. V oblasti negativních potenciálů bylo z hlediska výšky DC voltametrického píku vybráno k další práci prostředí o pH 3, ve kterém současně poskytuje látka pouze jeden DC voltametrický pík.



**Obr. 4.1**

Voltamogramy anodické oxidace TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 – 6 (čísla u křivek v grafu odpovídají pH).



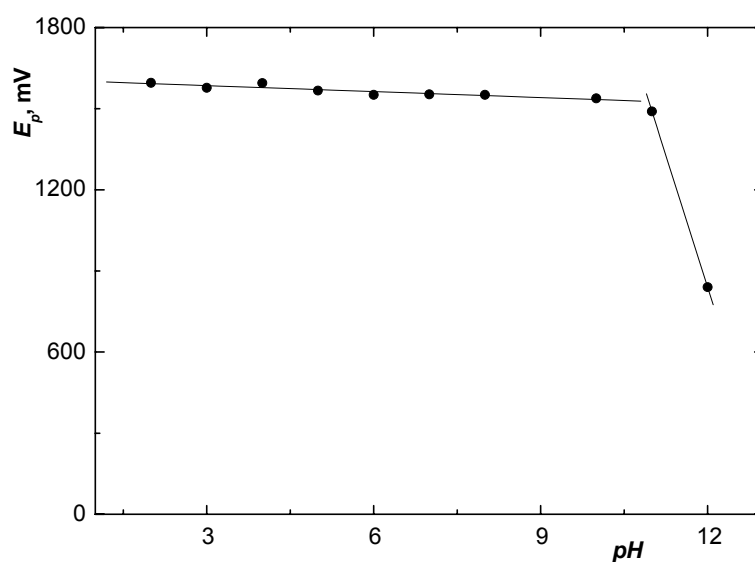
**Obr. 4.2**

Voltamogramy anodické oxidace TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7 – 12 (čísla u křivek v grafu odpovídají pH).

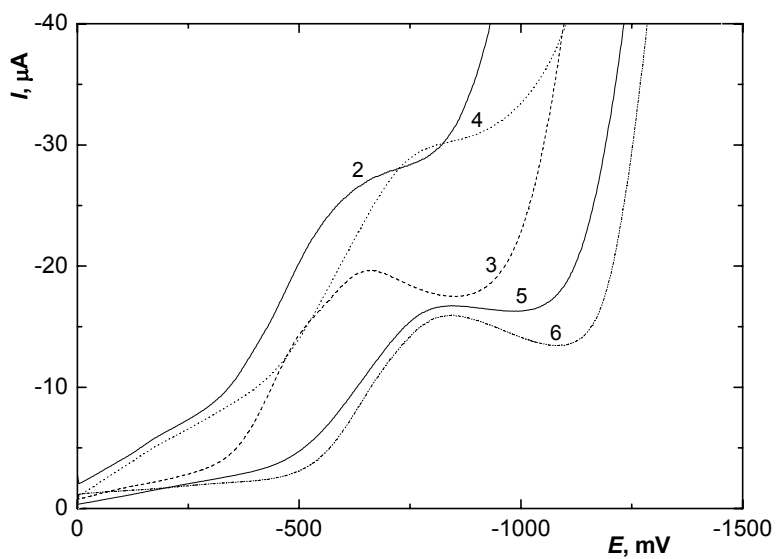
**Tab. 4.1**

Vliv pH na DC voltamogramy anodické oxidace TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru.

pH	$E_p$ mV	$I_p$ nA
2,1	1596	6852
3,0	1577	8850
4,0	1595	6238
5,0	1567	13940
6,0	1551	18260
7,0	1553	15100
8,0	1551	20320
9,0	—	—
10,0	1538	30370
11,0	1490	18050
12,0	840	24390

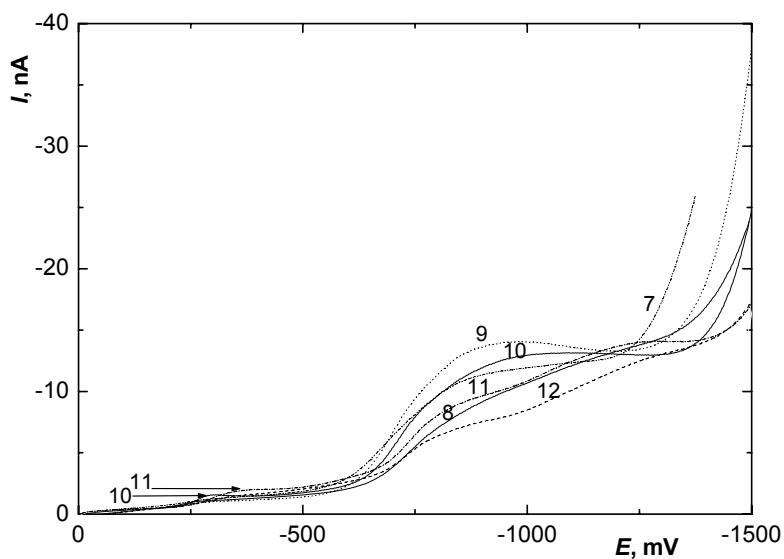
**Obr. 4.3**

Závislost potenciálu DC voltametričkého píku  $E_p$  TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) na pH roztoku, měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru pro anodickou oxidaci TNF.



**Obr. 4.4**

Voltamogramy katodické redukce TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 – 6 (čísla u křivek v grafu odpovídají pH).



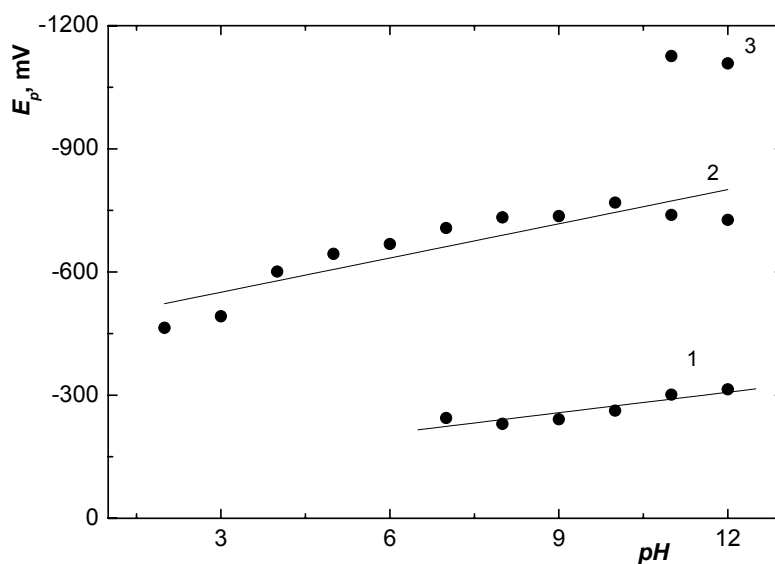
**Obr. 4.5**

Voltamogramy katodické redukce TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7 – 12 (čísla u křivek v grafu odpovídají pH).

**Tab. 4.2**

Vliv pH na DC voltamogramy katodické redukce TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru.

pH	$E_p^1$ mV	$I_p^1$ nA	$E_p^2$ mV	$I_p^2$ nA	$E_p^3$ mV	$I_p^3$ nA
2,1	—	—	−464	−12440	—	—
3,0	—	—	−492	−17340	—	—
4,0	—	—	−601	−14030	—	—
5,0	—	—	−644	−12730	—	—
6,0	—	—	−668	−15520	—	—
7,0	−244	−234,8	−707	−8365	—	—
8,0	−230	−342,8	−733	−4384	—	—
9,0	−241	−301,3	−736	−13240	—	—
10,0	−262	−972,7	−769	−10330	—	—
11,0	−301	−1207	−739	−4135	−1126	−2040
12,0	−314	−251,1	−727	−2841	−1108	−1944

**Obr. 4.6**

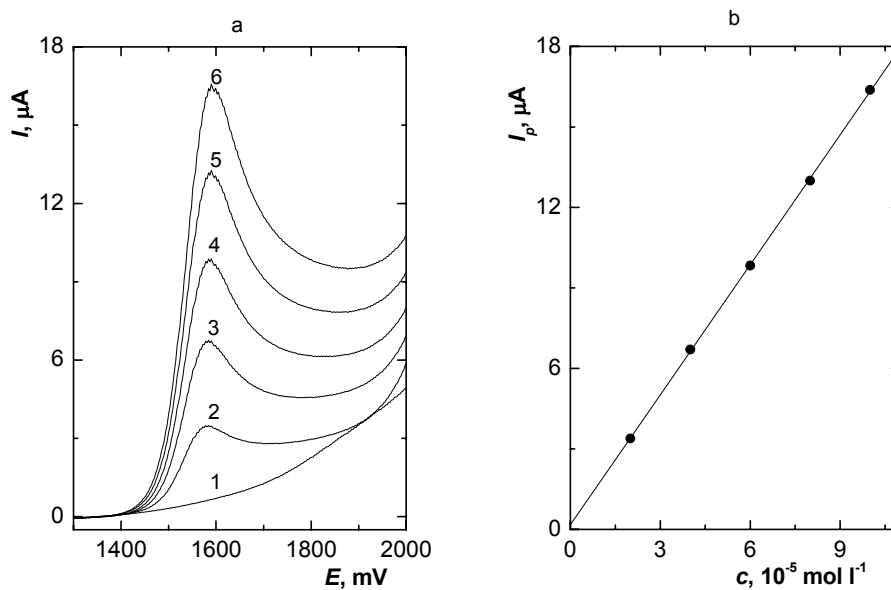
Závislost potenciálu DC voltametrického píku  $E_p$  TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) na pH roztoku, měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru pro katodickou redukci TNF.

#### 4.1.2 Koncentrační závislost

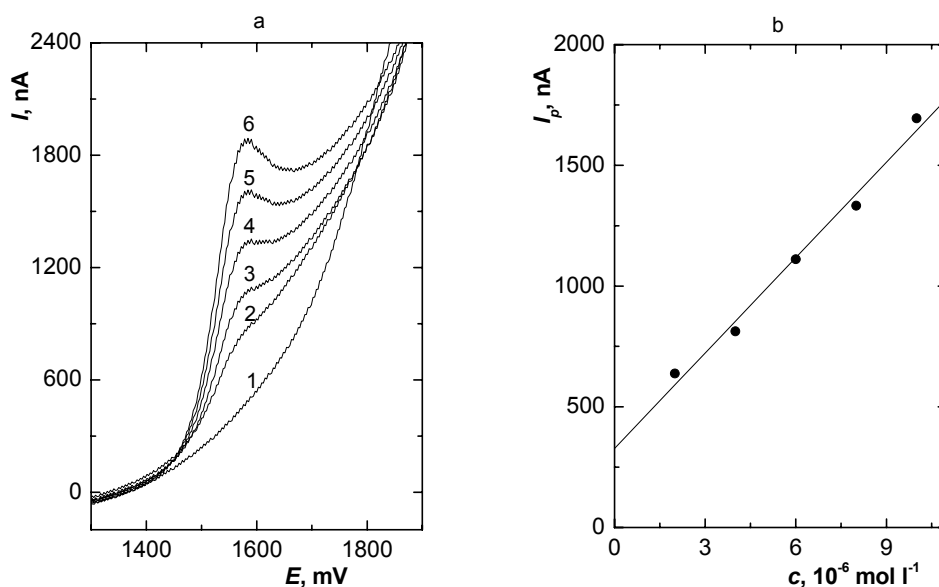
Koncentrační závislost pro TNF byla naměřena metodou DC voltametrie na BDDFE v koncentračním rozmezí  $(2 - 10) \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  a  $(2 - 10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ . Pro anodickou oxidaci byla měřena ve vodném prostředí BR pufru o pH 10 (obr. 4.7 a 4.8) a pro katodickou redukci při pH 3 (obr. 4.9 a 4.10).

Pro koncentrace nižší než  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  nebyly získány vyhodnotitelné DC voltametrické píky. Při této koncentraci a pro koncentraci  $1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (pro anodickou oxidaci i katodickou redukci) bylo provedeno pětadvacet po sobě jdoucích měření, mezi nimiž bylo bubláno dusíkem po dobu 20 s. Získané výsledky jsou zobrazeny na obr. 4.11 (anodická oxidace) a obr. 4.12 (katodická redukce). Parametry kalibračních přímk jsou uvedeny v tab. 4.3 a 4.4. Zpracováním naměřených dat byly určeny meze stanovitelnosti.

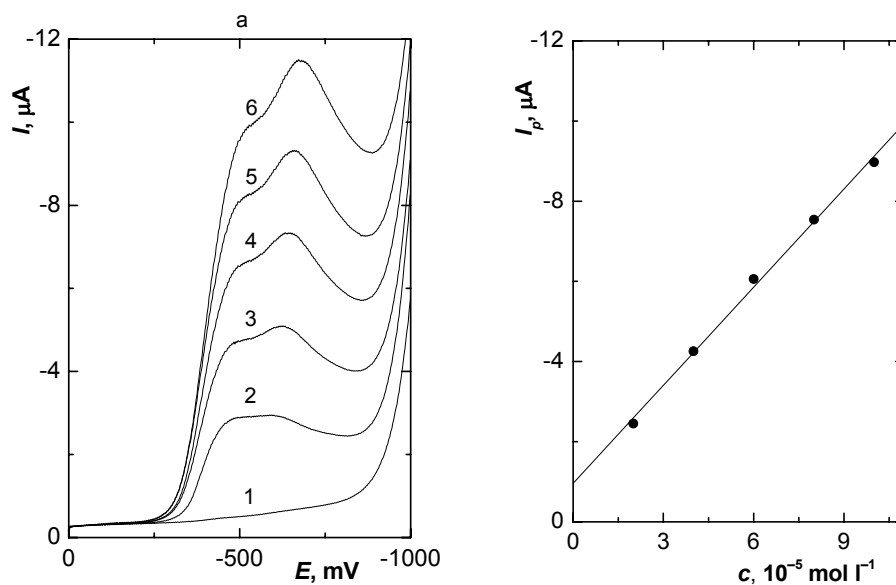


**Obr. 4.7**

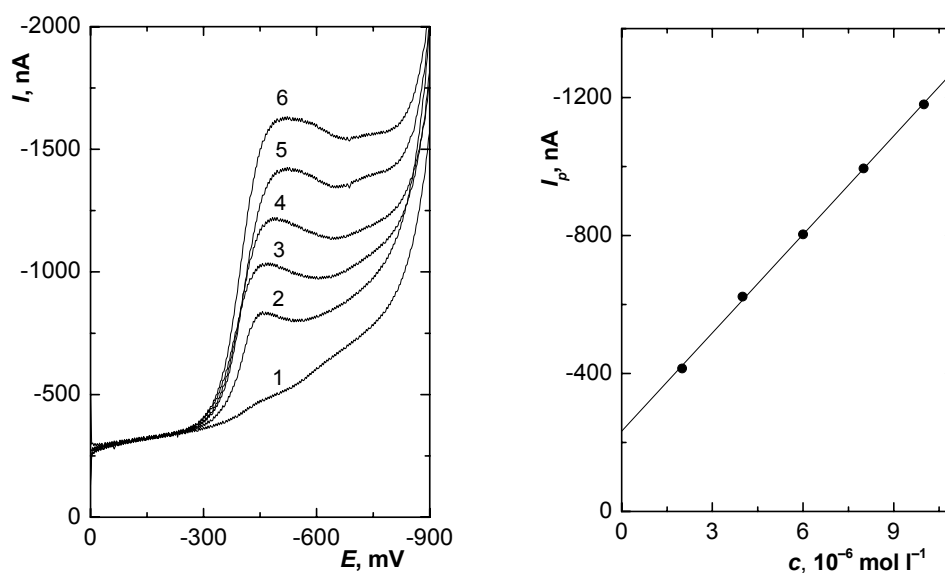
Voltamogramy anodické oxidace TNF měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 10.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

**Obr. 4.8**

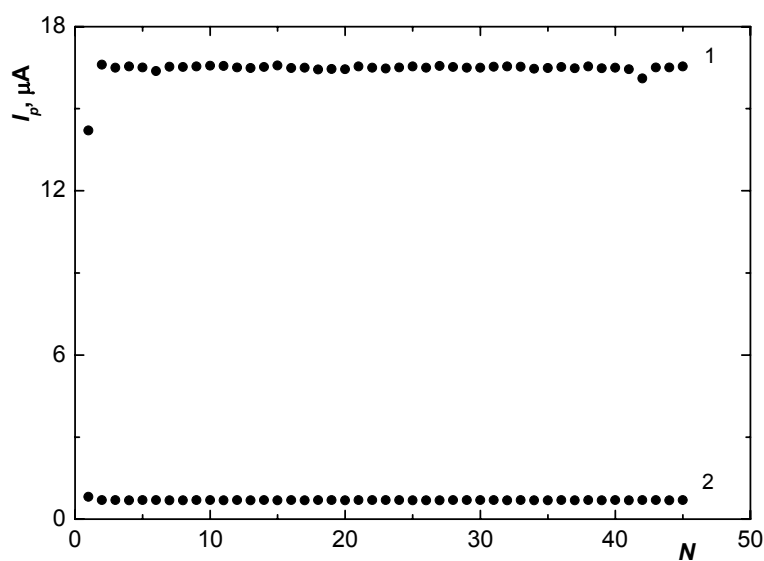
Voltamogramy anodické oxidace TNF měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 10.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

**Obr. 4.9**

Voltamogramy katodické redukce TNF měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 3.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

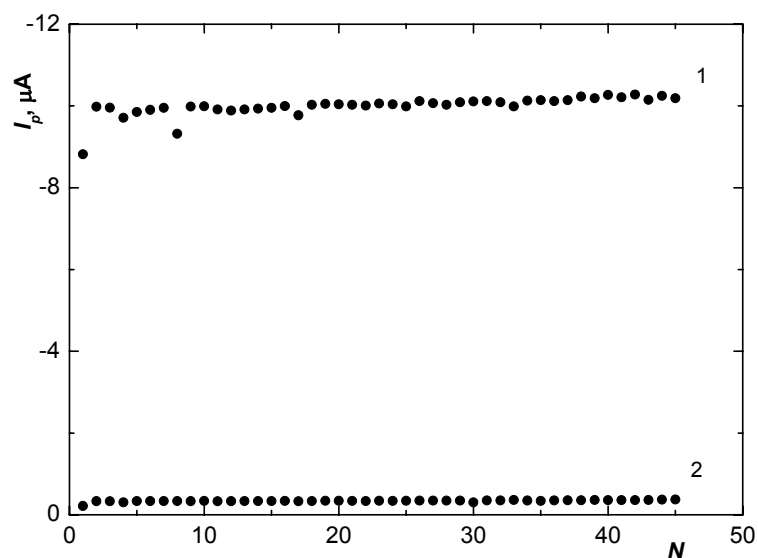
**Obr. 4.10**

Voltamogramy katodické redukce TNF měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 3.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).



**Obr. 4.11**

Závislost výšky DC voltametrického píku anodické oxidace TNF měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 10.  $c(\text{TNF}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (1);  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  (2). Zaznamenáno 45 křivek.



**Obr. 4.12**

Závislost výšky DC voltametrického píku katodické redukce TNF měřené technikou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 3.  $c(\text{TNF}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (1);  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  (2). Zaznamenáno 45 křivek.

**Tab. 4.3**

Parametry kalibračních přímek pro stanovení TNF metodou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 10, oblast anodické oxidace TNF.

$c$ $\text{mol l}^{-1}$	směrnice $\text{nA mol l}^{-1}$	úsek $\text{nA}$	korelační koeficient	$L_Q^{ADSTAT}$ $\text{mol l}^{-1}$	$L_Q$ $\text{mol l}^{-1}$
$(2-10) \times 10^{-5}$	$1,61 \times 10^8$	178,30	0,9999	–	–
$(2-10) \times 10^{-6}$	$1,32 \times 10^8$	327,28	0,9937	$3 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-7}$

**Tab. 4.4**

Parametry kalibračních přímek pro stanovení TNF metodou DCV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 3, oblast katodické redukce TNF.

$c$ $\text{mol l}^{-1}$	směrnice $\text{nA mol l}^{-1}$	úsek $\text{nA}$	korelační koeficient	$L_Q^{ADSTAT}$ $\text{mol l}^{-1}$	$L_Q$ $\text{mol l}^{-1}$
$(2-10) \times 10^{-5}$	$-8,17 \times 10^7$	-956,00	-0,9984	–	–
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-9,51 \times 10^7$	-232,09	-0,9998	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$

## 4.2 Diferenční pulsní voltametrie

### 4.2.1 Vliv pH

Vliv pH na chování TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) při DP voltametrii na BDDFE byl sledován v prostředí BR pufru v rozmezí pH 2 až 12. Látka poskytovala píky v oblasti kladných i záporných potenciálů.

Zaznamenané voltametrické křivky na obr. 4.13 a 4.14 ukazují chování látky v oblasti kladných potenciálů. Látka zde poskytovala pouze jeden pík v celé oblasti pH s výjimkou pH 9, kde pík nebyl pozorován. Tuto skutečnost zachycuje obr. 4.15, ze kterého je rovněž patrná závislost  $E_p$  na pH. Zjištěné závislosti  $E_p$  a  $I_p$  na pH roztoku jsou uvedeny v tab. 4.5.

Metodou lineární regrese byl pro závislost potenciálu píku na pH vypočten následující vztah (platný pro anodickou oxidaci):

$$E_p \text{ (mV)} = -7,0 \times \text{pH} + 1604,0 \quad \text{korelační koeficient } -0,7367 \quad \text{pH 2–11}$$

Na obr. 4.16 a 4.17 je zobrazen vliv pH pro oblast záporných potenciálů. Při pH 2 zde látka poskytuje pouze jeden pík, dva píky v pH 3 (druhý a třetí) a při pH 4 a 5 již poskytuje tři píky (první, druhý a třetí). V oblasti pH 6 až 10 lze pozorovat opět pouze dva píky (první a druhý) a při pH 11, 12 tři píky (první, druhý a čtvrtý). Tato skutečnost je ukázána na obr. 4.18, kde je současně vidět závislost  $E_p$  na pH. Závislost potenciálu píku a proudu píku na pH roztoku je shrnuta v tab. 4.6.

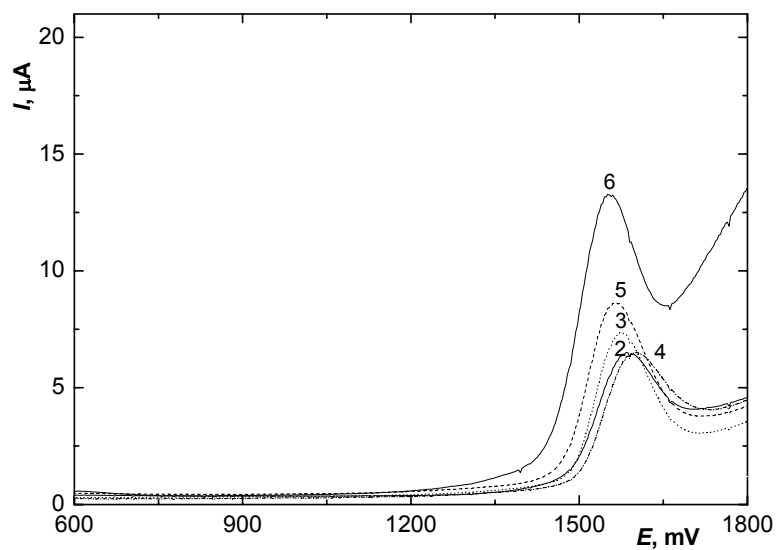
Metodou lineární regrese byly pro závislost potenciálu píku na pH vypočteny následující vztahy (odvozeno pro katodickou redukci a pouze pro rozmezí pH, ve kterém se daný pík vyskytuje):

$$E_p^1 \text{ (mV)} = -20,8 \times \text{pH} - 49,6 \quad \text{korelační koeficient } -0,9600 \quad \text{pH 4–12}$$

$$E_p^2 \text{ (mV)} = -33,3 \times \text{pH} - 392,5 \quad \text{korelační koeficient } -0,9170 \quad \text{pH 2–12}$$

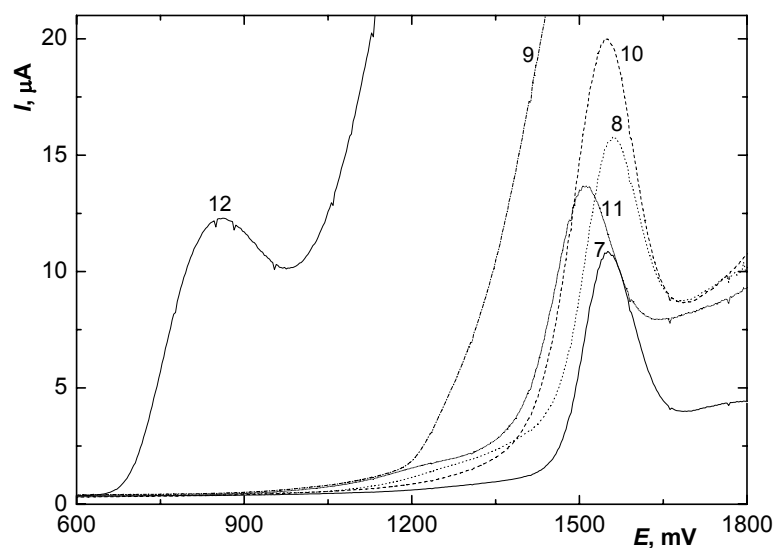
$$E_p^3 \text{ (mV)} = -54,5 \times \text{pH} - 427,3 \quad \text{korelační koeficient } -0,8933 \quad \text{pH 3–5}$$

Pro anodickou oxidaci TNF bylo vybráno jako optimální prostředí BR pufru o pH 10, kde látka poskytuje nejvyšší pík. V oblasti katodické redukce bylo vybráno prostředí o pH 3, ve kterém probíhá redukce v jednom kroku a látka poskytuje dobře vyvinutý a vysoký pík.



**Obr. 4.13**

Voltamogramy anodické oxidace TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 – 6 (čísla u křivek v grafu odpovídají pH).



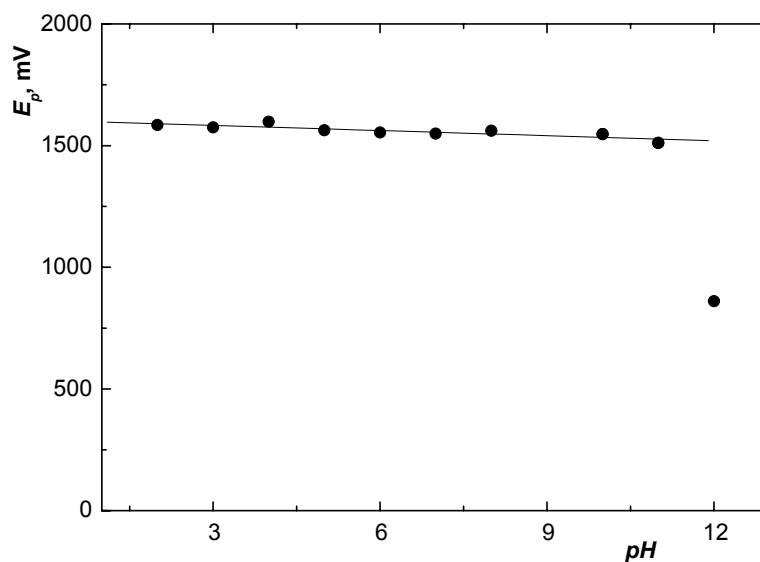
**Obr. 4.14**

Voltamogramy anodické oxidace TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7 – 12 (čísla u křivek v grafu odpovídají pH).

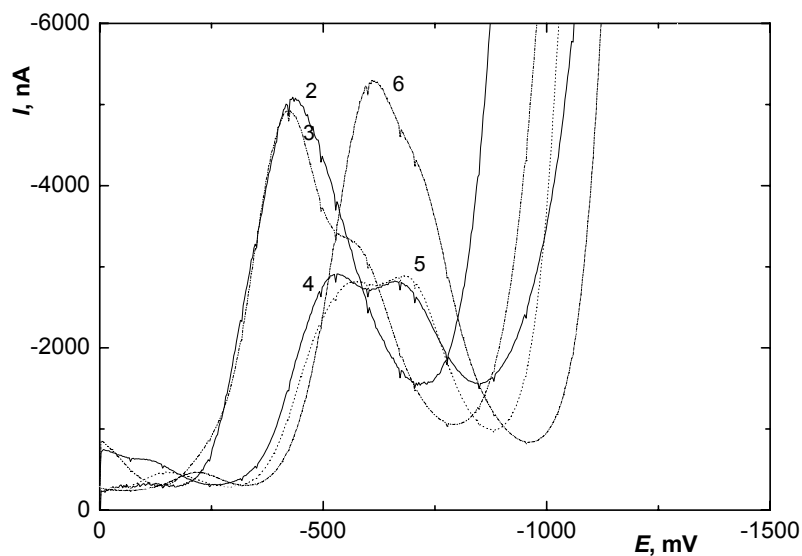
**Tab. 4.5**

Vliv pH na DP voltamogramy anodické oxidace TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru.

pH	$E_p$ mV	$I_p$ nA
2,1	1585	4093
3,0	1575	5434
4,0	1598	4249
5,0	1563	6301
6,0	1554	7633
7,0	1549	8136
8,0	1561	9622
9,0	—	—
10,0	1547	14080
11,0	1511	8125
12,0	861	5958

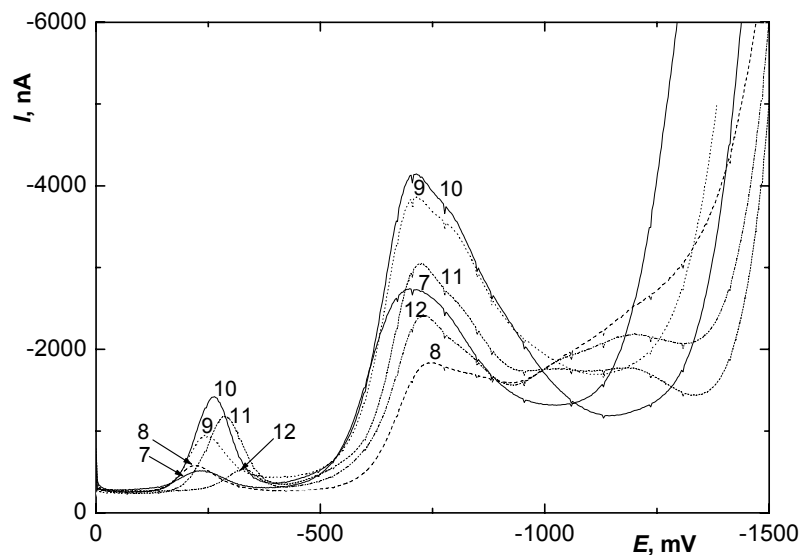
**Obr. 4.15**

Závislost potenciálu píku  $E_p$  TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) na pH roztoku, měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru pro anodickou oxidaci TNF.



**Obr. 4.16**

Voltamogramy katodické redukce TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2 – 6 (čísla u křivek v grafu odpovídají pH).



**Obr. 4.17**

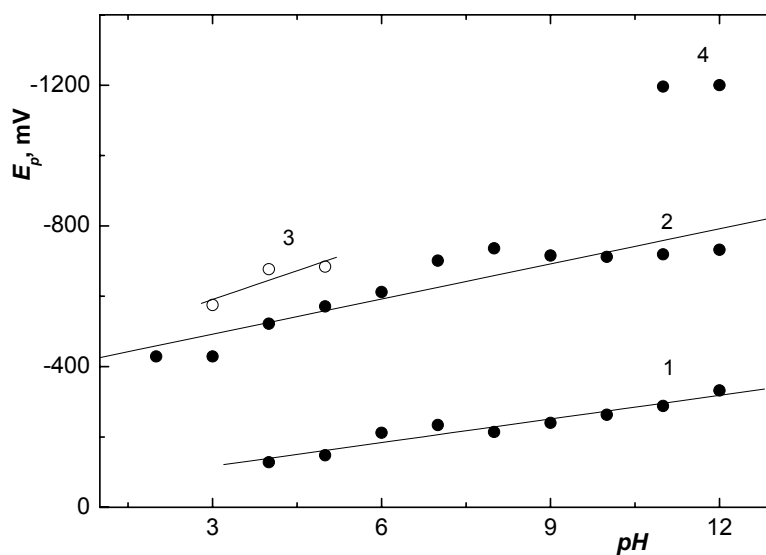
Voltamogramy katodické redukce TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7 – 12 (čísla u křivek v grafu odpovídají pH).



**Tab. 4.6**

Vliv pH na DP voltamogramy katodické redukce TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru.

pH	$E_p^1$ mV	$I_p^1$ nA	$E_p^2$ mV	$I_p^2$ nA	$E_p^3$ mV	$I_p^3$ nA	$E_p^4$ mV	$I_p^4$ nA
2,1	–	–	–429	–4201	–	–	–	–
3,0	–	–	–429	–4264	–575	–2469	–	–
4,0	–128	–67,3	–522	–2061	–677	–1615	–	–
5,0	–148	–199	–571	–2209	–684	–2123	–	–
6,0	–212	–234,5	–612	–4644	–	–	–	–
7,0	–234	–211,5	–701	–1975	–	–	–	–
8,0	–214	–605,7	–736	–1604	–	–	–	–
9,0	–240	–605	–716	–2933	–	–	–	–
10,0	–263	–1101	–712	–3439	–	–	–	–
11,0	–288	–869,4	–719	–1954	–	–	–1196	–166,8
12,0	–332	–220,3	–732	–1408	–	–	–1200	–276,4

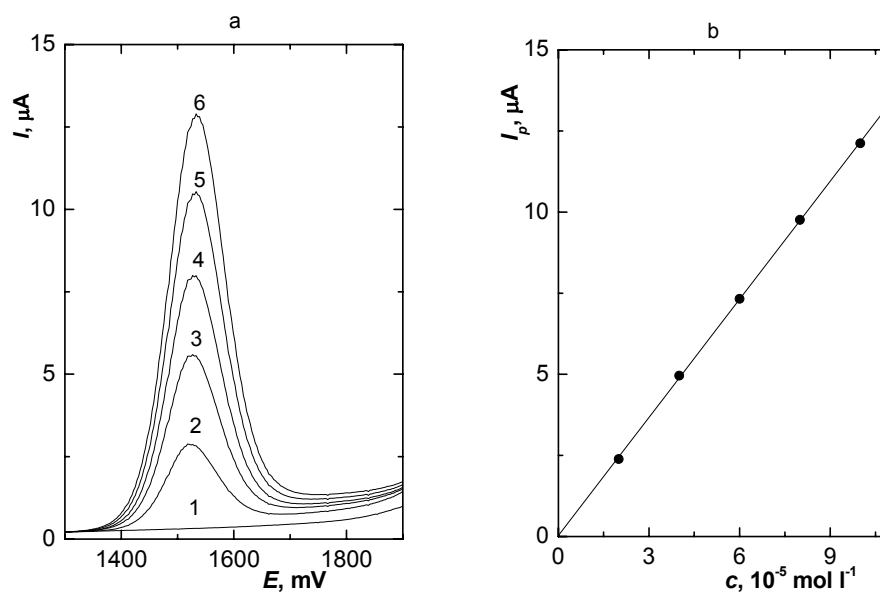
**Obr. 4.18**

Závislost potenciálu píku  $E_p$  TNF ( $c = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) na pH roztoku, měřené technikou DVP na BDDFE v prostředí BR pufru pro katodickou redukci TNF.

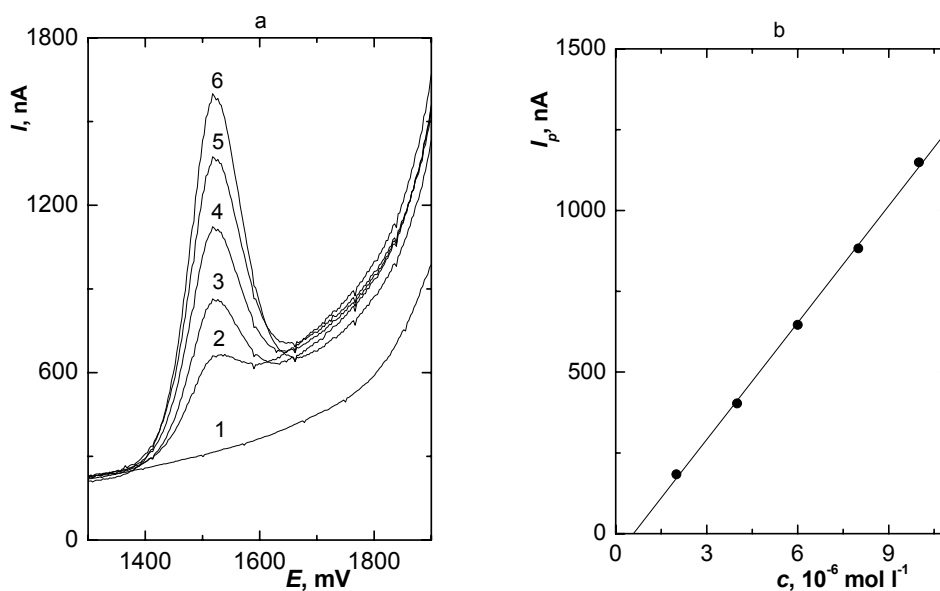
#### 4.2.2 Koncentrační závislost

Koncentrační závislost pro TNF byla naměřena metodou diferenční pulsní voltametrie na BDDFE v koncentračním rozmezí  $(2 - 10) \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$  a  $(2 - 10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$ . Pro anodickou oxidaci byla měřena ve vodném prostředí BR pufru o pH 10 (obr. 4.19 a 4.20) a pro katodickou redukci při pH 2 (obr. 4.21 a 4.22).

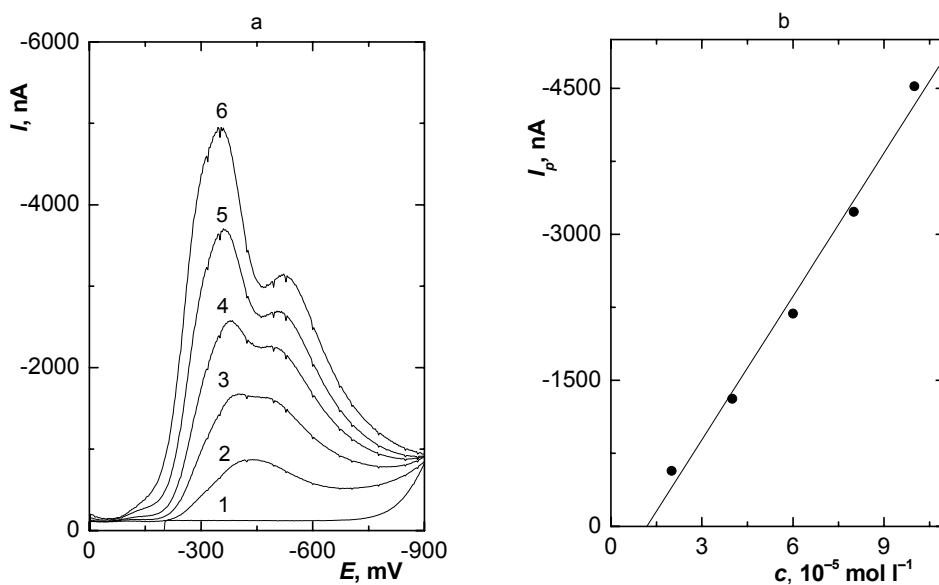
Pro koncentrace nižší než  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  nebyly získány vyhodnotitelné píky. Při této koncentraci a pro koncentraci  $1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (pro anodickou oxidaci i katodickou redukci) bylo provedeno pětadvacet po sobě jdoucích měření, mezi nimiž bylo bubláno dusíkem po dobu 20 s. Získané výsledky jsou zobrazeny na obr. 4.23 (anodická oxidace) a obr. 4.24 (katodická redukce). Parametry kalibračních přímků jsou uvedeny v tab. 4.7 a 4.8. Zpracováním naměřených dat byly určeny meze stanovitelnosti.

**Obr. 4.19**

Voltamogramy anodické oxidace TNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 10.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6) mol l $^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

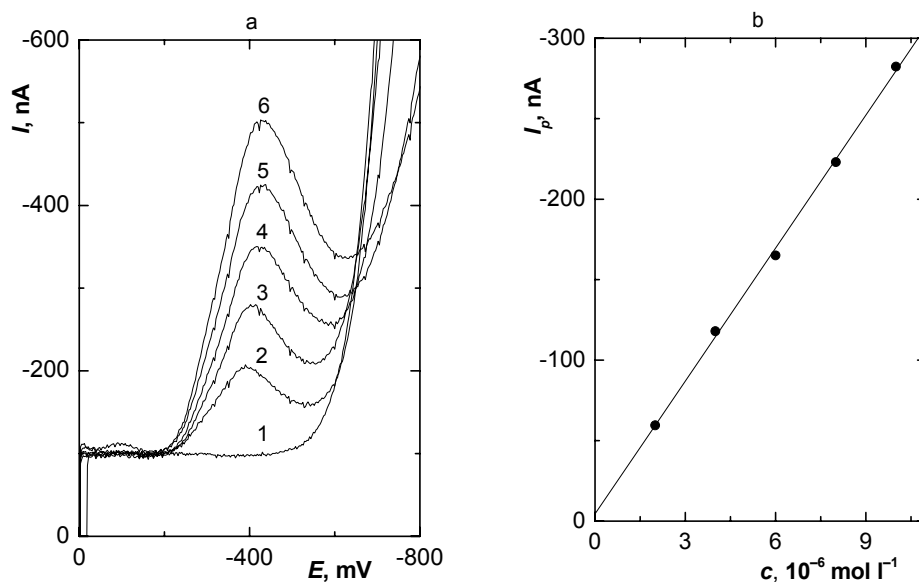
**Obr. 4.20**

Voltamogramy anodické oxidace TNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 10.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6) mol l $^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).



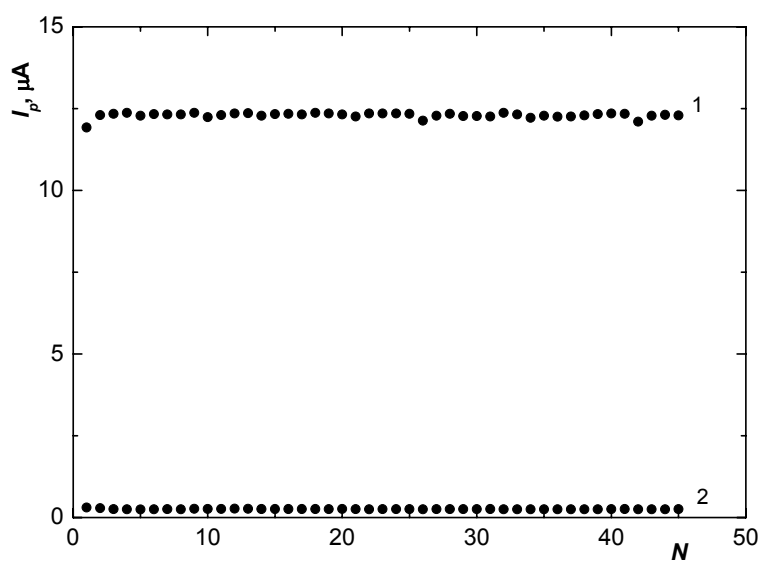
Obr. 4.21

Voltamogramy katodické redukce TNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6) mol l $^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).



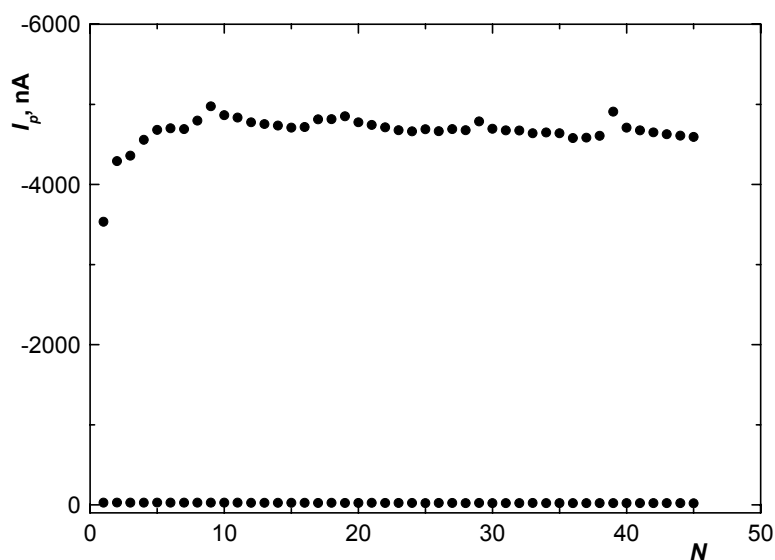
Obr. 4.22

Voltamogramy katodické redukce TNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6) mol l $^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).



**Obr. 4.23**

Závislost výšky píku anodické oxidace TNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 10.  $c(\text{TNF}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (1);  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  (2). Zaznamenáno 45 křivek.



**Obr. 4.24**

Závislost výšky píku katodické redukce TNF měřené technikou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2.  $c(\text{TNF}) = 1 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$  (1);  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  (2). Zaznamenáno 45 křivek.

**Tab. 4.7**

Parametry kalibračních přímek pro stanovení TNF metodou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 10, oblast anodické oxidace TNF.

$c$ $\text{mol l}^{-1}$	směrnice $\text{nA mol l}^{-1}$	úsek $\text{nA}$	korelační koeficient	$L_Q^{ADSTAT}$ $\text{mol l}^{-1}$	$L_Q$ $\text{mol l}^{-1}$
$(2-10) \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^8$	28,40	0,9999	–	–
$(2-10) \times 10^{-6}$	$1,21 \times 10^8$	–70,24	0,9995	$2 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-7}$

**Tab. 4.8**

Parametry kalibračních přímek pro stanovení TNF metodou DPV na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2, oblast katodické redukce TNF.

$c$ $\text{mol l}^{-1}$	směrnice $\text{nA mol l}^{-1}$	úsek $\text{nA}$	korelační koeficient	$L_Q^{ADSTAT}$ $\text{mol l}^{-1}$	$L_Q$ $\text{mol l}^{-1}$
$(2-10) \times 10^{-5}$	$-4,91 \times 10^7$	583,18	–0,994	–	–
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-4,33 \times 10^7$	–4,33	–0,9993	$2 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-7}$

### 4.2.3 Stanovení v modelových vzorcích

Stanovení TNF bylo provedeno metodou DPV na BDDFE v pitné a říční vodě. Vzorky vody nebyly upravovány, bylo provedeno přímé stanovení. Při měření nebyly pozorovány žádné rušící látky v modelových vzorcích vod. Stanovovaný roztok vždy obsahoval 5 ml pitné vody a příslušné množství BR pufru, jak je uvedeno v kapitole Pracovní postupy. Pro anodickou oxidaci bylo stanovení prováděno v prostředí BR pufru o pH 10 a pro katodickou redukci o pH 2.

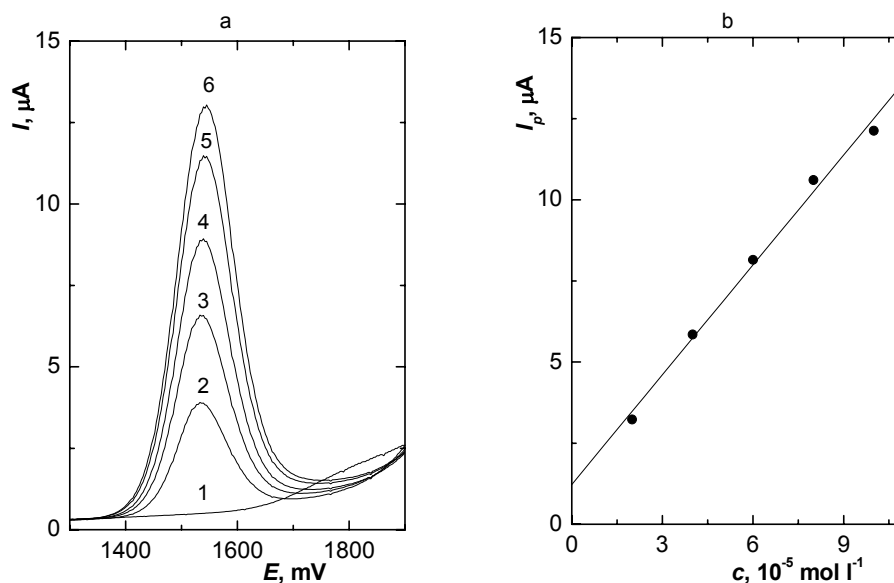
#### PITNÁ VODA

Koncentrační závislost byla naměřena v rozmezí  $(2-10) \times 10^{-5}$  a  $(2-10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  a to pro anodickou oxidaci (obr. 4.25 a 4.26) i katodickou redukci studované látky (obr. 4.27 a 4.28). Parametry kalibračních přímek jsou uvedeny v tab. 4.9. Pro koncentraci nižší než  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  nebyly pozorovány vyhodnotitelné píky. Při této koncentraci bylo provedeno pětáctyřicet po sobě jdoucích měření. Ze získaných hodnot byla určena mez stanovitelnosti.

**Tab. 4.9**

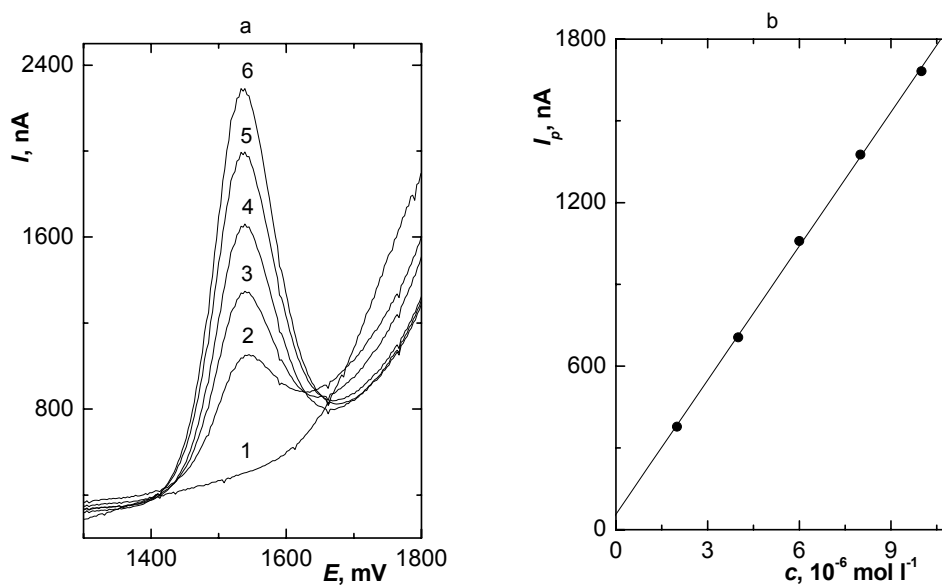
Parametry kalibračních přímek pro stanovení TNF metodou DPV na BDDFE v pitné vodě, v prostředí BR pufru o pH 10 pro anodickou oxidaci a pH 2 pro katodickou redukci.

$c$ $\text{mol l}^{-1}$	směrnice $\text{nA mol l}^{-1}$	úsek $\text{nA}$	korelační koeficient	$L_Q^{ADSTAT}$ $\text{mol l}^{-1}$	$L_Q$ $\text{mol l}^{-1}$
Anodická oxidace					
$(2-10) \times 10^{-5}$	$1,13 \times 10^8$	1226,2	0,9964	–	–
$(2-10) \times 10^{-6}$	$1,64 \times 10^8$	56,5	0,9997	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
Katodická redukce					
$(2-10) \times 10^{-5}$	$-6,01 \times 10^7$	76,6	-0,9999	–	–
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-6,44 \times 10^7$	-38,04	-0,9985	$2 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$



**Obr. 4.25**

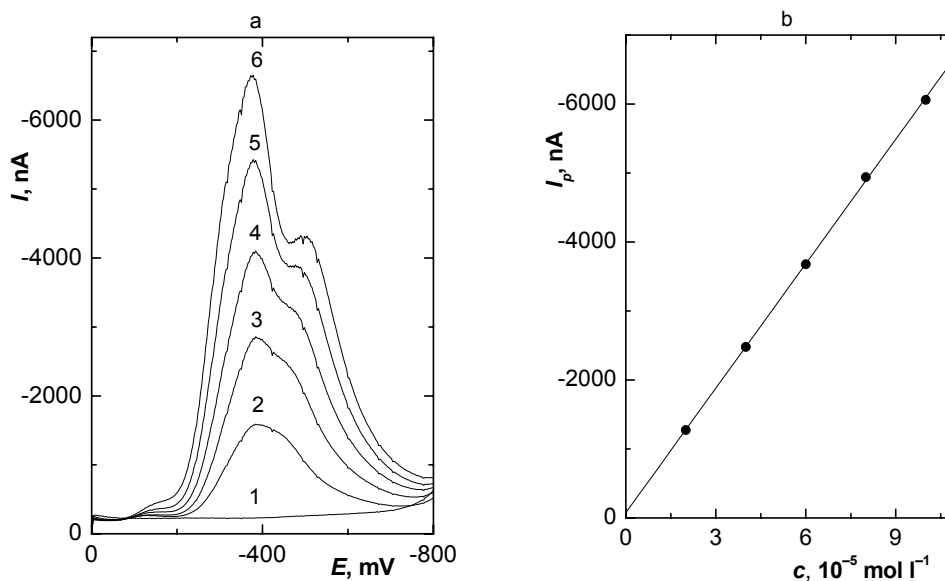
Voltamogramy anodické oxidace TNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku pitné vody, v prostředí BR pufru o pH 10.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).



**Obr. 4.26**

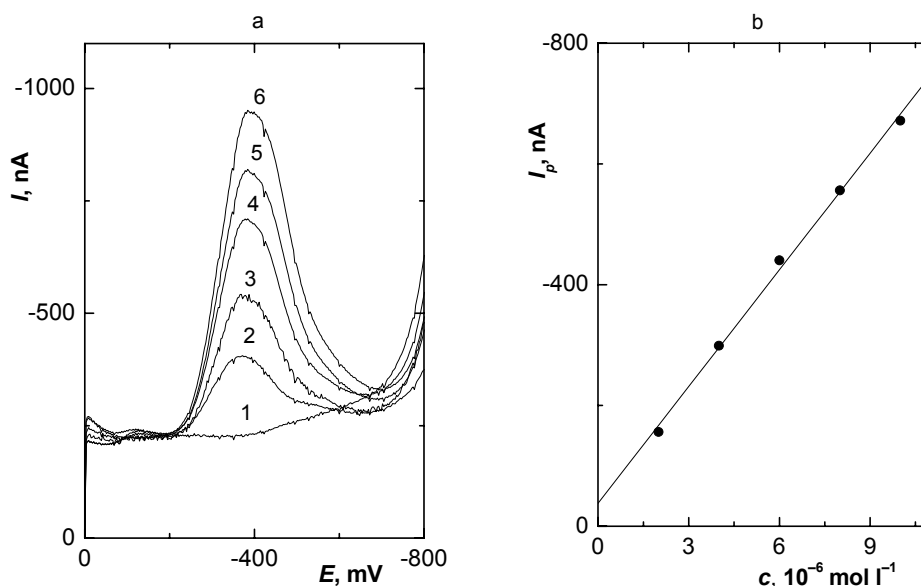
Voltamogramy anodické oxidace TNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku pitné vody, v prostředí BR pufru o pH 10.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).





**Obr. 4.27**

Voltamogramy katodické redukce TNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku pitné vody, v prostředí BR pufru o pH 2.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).



**Obr. 4.28**

Voltamogramy katodické redukce TNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku pitné vody, v prostředí BR pufru o pH 2.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

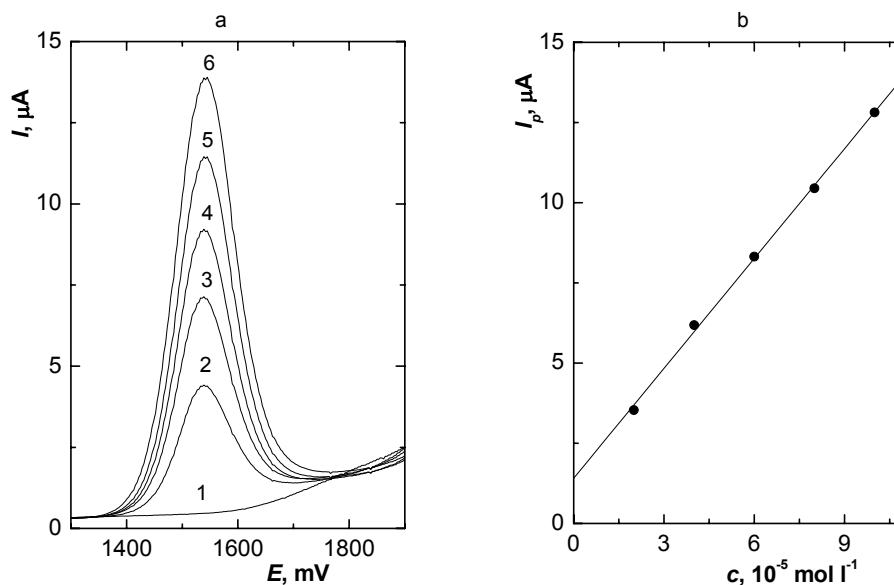
## ŘÍČNÍ VODA

Koncentrační závislost byla naměřena v rozmezí  $(2-10) \times 10^{-5}$  a  $(2-10) \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  a to pro anodickou oxidaci (obr. 4.29 a 4.30) i katodickou redukci studované látky (obr. 4.31 a 4.32). Parametry kalibračních přímek jsou uvedeny v tab. 4.10. Pro koncentraci nižší než  $2 \times 10^{-6} \text{ mol l}^{-1}$  nebyly pozorovány vyhodnotitelné píky. Při této koncentraci bylo provedeno pětadvacet po sobě jdoucích měření. Ze získaných hodnot byla určena mez stanovitelnosti.

**Tab. 4.10**

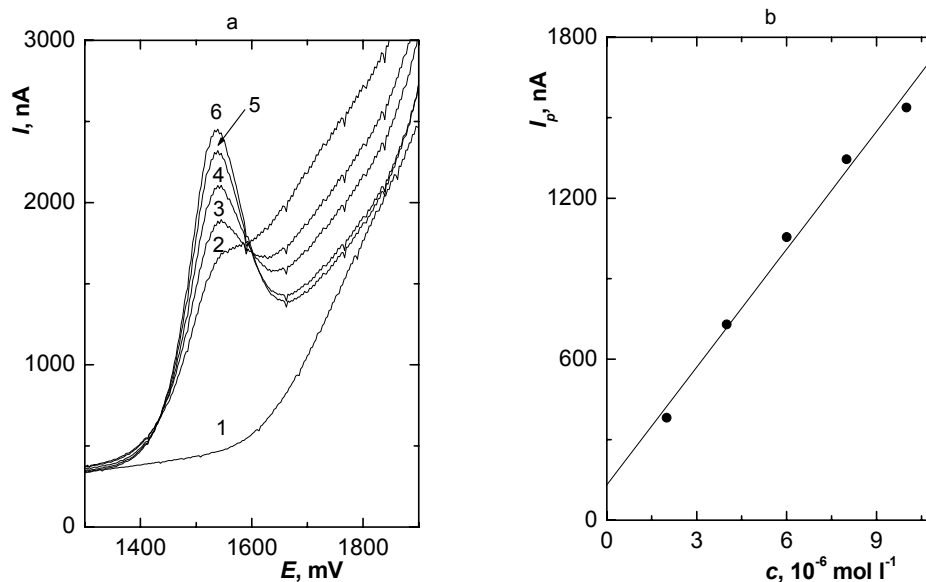
Parametry kalibračních přímek pro stanovení TNF metodou DPV na BDDFE v říční vodě, v prostředí BR pufru o pH 10 pro anodickou oxidaci a pH 2 pro katodickou redukci.

<i>c</i> mol l <sup>-1</sup>	směrnice nA mol l <sup>-1</sup>	úsek nA	korelační koeficient	<i>L<sub>Q</sub><sup>ADSTAT</sup></i> mol l <sup>-1</sup>	<i>L<sub>Q</sub></i> mol l <sup>-1</sup>
Anodická oxidace					
$(2-10) \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^8$	1412,4	0,9992	—	—
$(2-10) \times 10^{-6}$	$1,46 \times 10^8$	131,38	0,9947	$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
Katodická redukce					
$(2-10) \times 10^{-5}$	$-4,66 \times 10^7$	-122,5	-0,9997	—	—
$(2-10) \times 10^{-6}$	$-5,61 \times 10^7$	-5,34	-0,9974	$4 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$



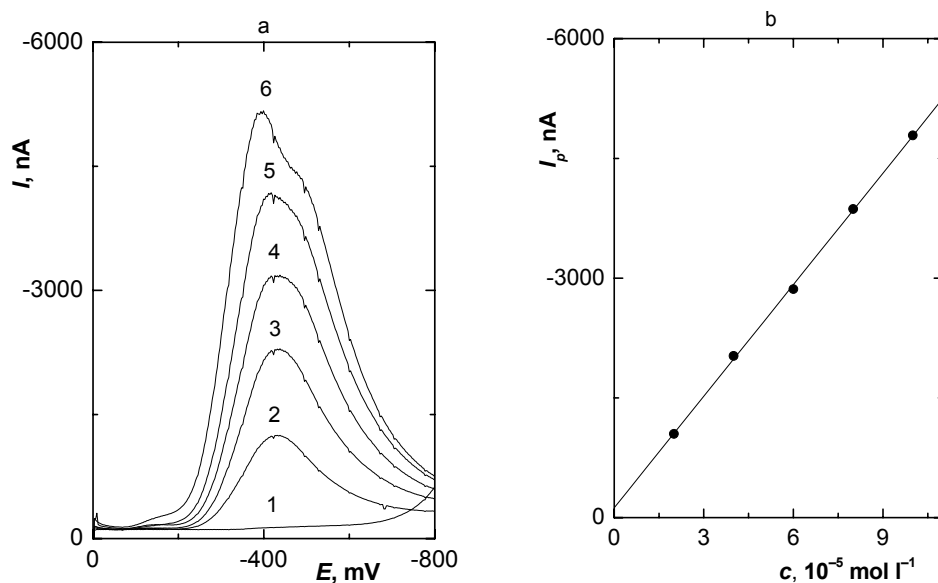
Obr. 4.29

Voltamogramy anodické oxidace TNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku říční vody, v prostředí BR pufru o pH 10.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-5}$  (2);  $4 \times 10^{-5}$  (3);  $6 \times 10^{-5}$  (4);  $8 \times 10^{-5}$  (5);  $1 \times 10^{-4}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).



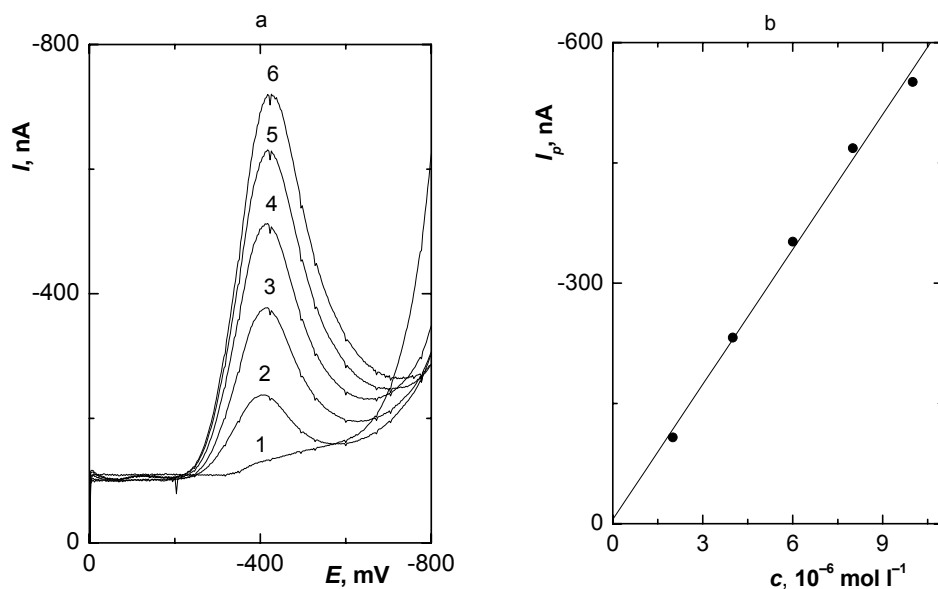
Obr. 4.30

Voltamogramy anodické oxidace TNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku říční vody, v prostředí BR pufru o pH 10.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).



Obr. 4.31

Voltamogramy katodické redukce TNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku říční vody, v prostředí BR pufru o pH 2.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).



Obr. 4.32

Voltamogramy katodické redukce TNF měřené technikou DPV na BDDFE ve vzorku říční vody v prostředí BR pufru o pH 2.  $c(\text{TNF}) = 0$  (1);  $2 \times 10^{-6}$  (2);  $4 \times 10^{-6}$  (3);  $6 \times 10^{-6}$  (4);  $8 \times 10^{-6}$  (5);  $1 \times 10^{-5}$  (6)  $\text{mol l}^{-1}$  (a) a příslušná kalibrační závislost (b).

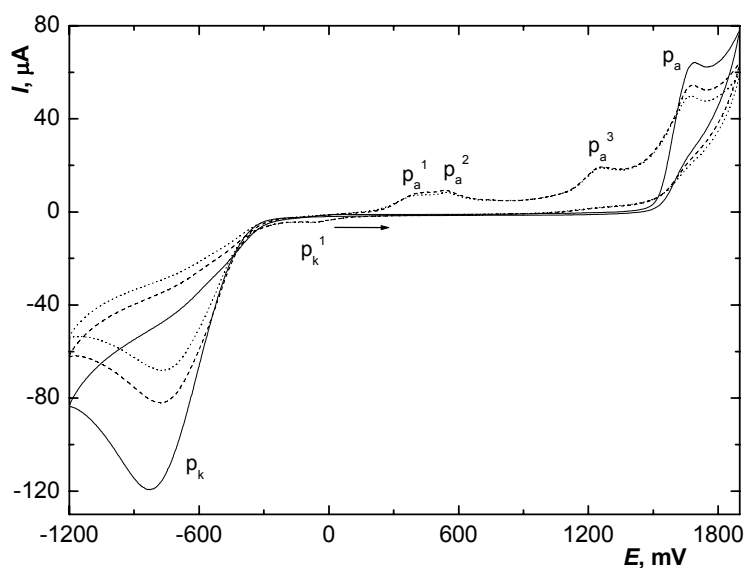
### 4.3 Cyklická voltametrie

Kyselinu pikrovou lze oxidovat i redukovat. Oxidace probíhá na OH skupině a redukcí podléhají přítomné nitroskupiny. Mechanismus elektrochemického chování této látky nebyl zcela objasněn. Nicméně některé kroky mohou být vysvětleny na základě již popsaného elektrochemického chování jiných nitrofenolů a nitrobenzenů.

Počet vyměňovaných elektronů při oxidaci TNF závisí na prostředí, v němž je chování sledováno. Pro nitroderiváty fenolu byla zjištěna výměna dvou elektronů v kyselém prostředí a jednoho elektronu v zásaditém prostředí. Produktem zmíněné dvouelektronové oxidace je pravděpodobně fenoxý kation.<sup>47,48</sup> Bylo zjištěno, že redukce nitrosloučenin probíhá přes různé meziprodukty v závislosti na studovaném prostředí. Polarografická redukce nitrobenzenu ve vodném prostředí probíhá ve dvou vlnách v oblasti nízkých hodnot pH a pouze jedné vlně při vyšším pH. Mechanismus redukce byl popsán jako výsledek dvou konkurenčních redukčních procesů, při kterých dochází k výměně šesti elektronů. Jedná se o redukci na anilin s fenyhydroxylaminem jako meziproduktem a při druhém procesu je meziproduktem azobenzen.<sup>47</sup>

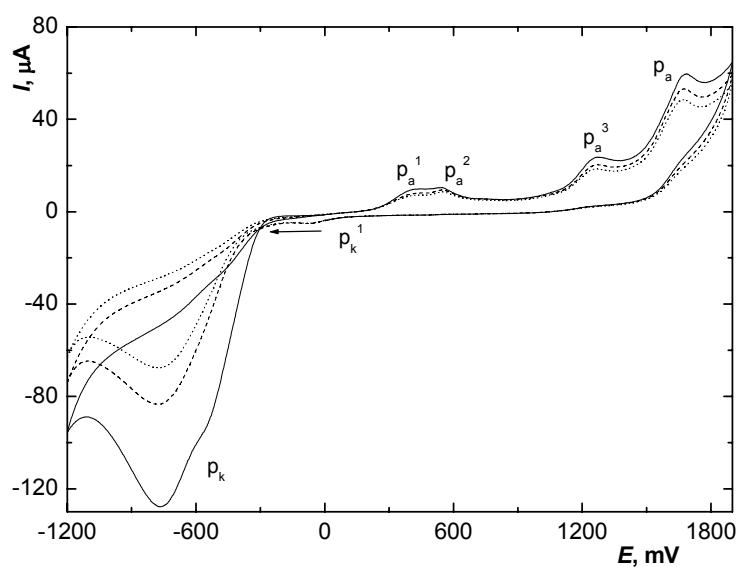
V této práci byly naměřeny cyklické voltamogramy TNF při pH 2, 3, 7, 10 a 12. Naměřené voltamogramy ukazují obr. 4.33 – 4.42. Byla očekávána oxidace hydroxyskupiny na fenoxý kation a redukce nitroskupin na hydroxylaminoskupinu a následně na aminoskupinu. Koncentrace studované látky byla  $5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ . Záznamy byly pořizovány skenováním od záporných potenciálů ke kladným a zpět, následně také od kladných potenciálů k záporným a zpět. Vždy byly provedeny tři cykly při rychlosti nárůstu potenciálu  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Na naměřených voltamogramech nalézáme při prvním cyklu ve směru kladných potenciálů pouze pík  $p_a$ , který odpovídá ireverzibilní oxidaci TNF, a pík  $p_k$  odpovídající redukci nitroskupin kyseliny pikrové. V dalších cyklech se dále objevují píky  $p_a^1$ ,  $p_a^2$ ,  $p_a^3$  a  $p_k^1$ . Tyto píky pravděpodobně patří produktům redukce nitroskupin. Tato skutečnost byla potvrzena při cyklování pouze v rozmezí potenciálů  $-600 \text{ mV}$  až  $1900 \text{ mV}$ , kdy se zmíněné píky neobjevily (obr. 4.43 a 4.44). Jejich přítomnost je tedy podmíněna vlastní redukcí látky. Pík  $p_k^1$  pravděpodobně vzniká při zpětné redukci jednoho z oxidovaných produktů redukce TNF.



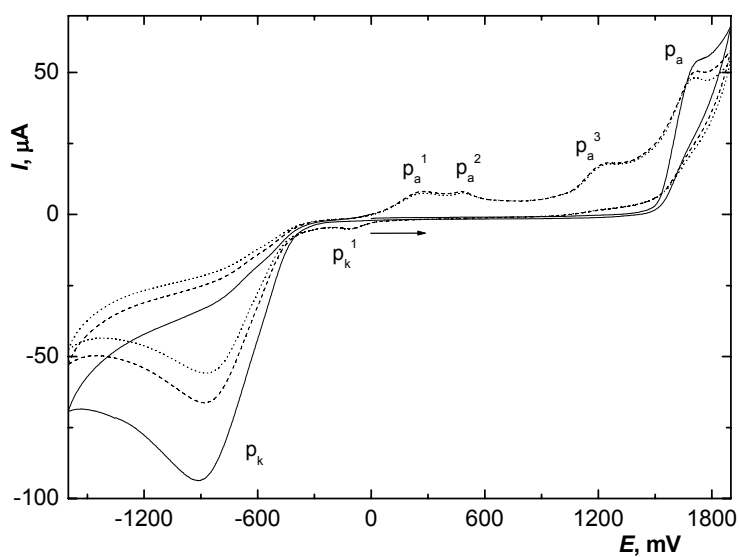
**Obr. 4.33**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{CV1} = -1200 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1900 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (····); píky jsou popsány v textu.



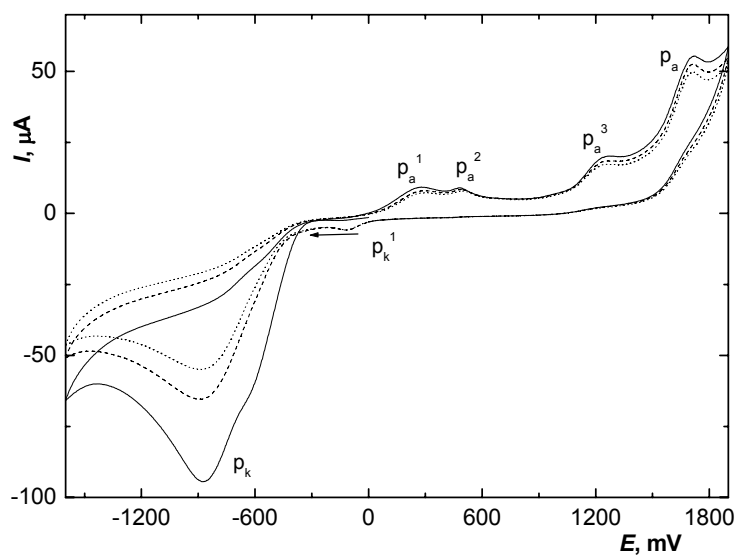
**Obr. 4.34**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 2. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{CV1} = 1900 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -1200 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (····); píky jsou popsány v textu.



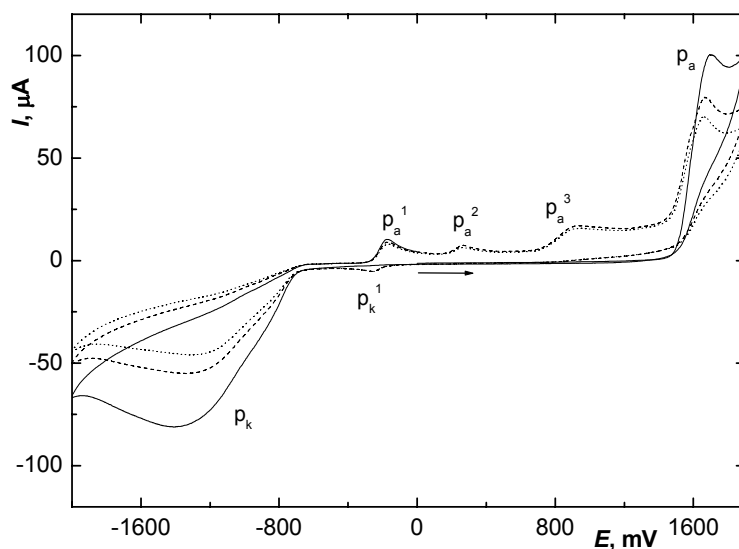
**Obr. 4.35**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 3. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{CV1} = -1600 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1900 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



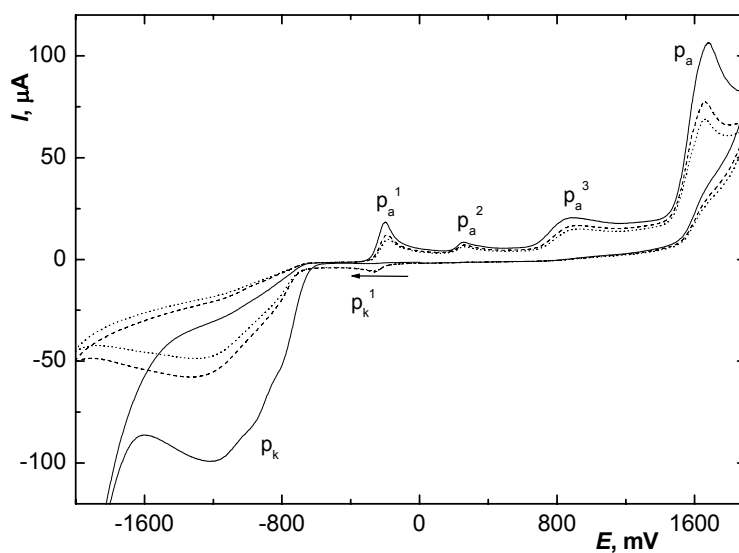
**Obr. 4.36**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 3. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{CV1} = 1900 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -1600 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



**Obr. 4.37**

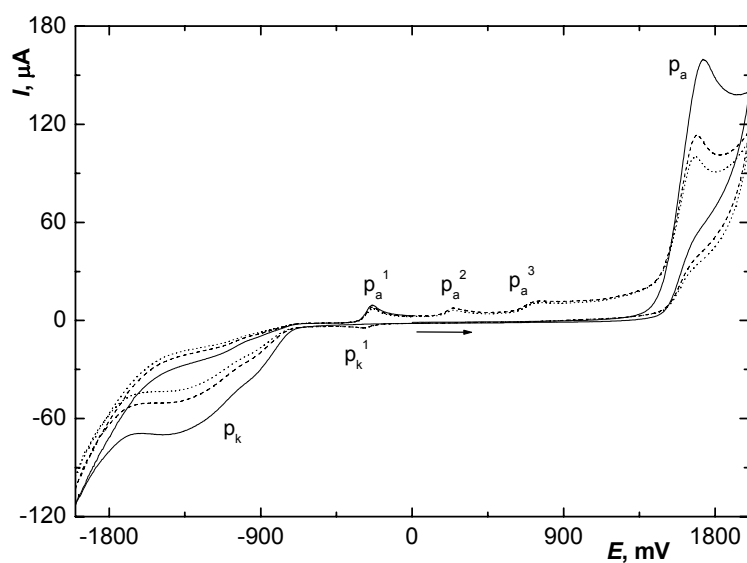
Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{CV1} = -2000 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1900 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



**Obr. 4.38**

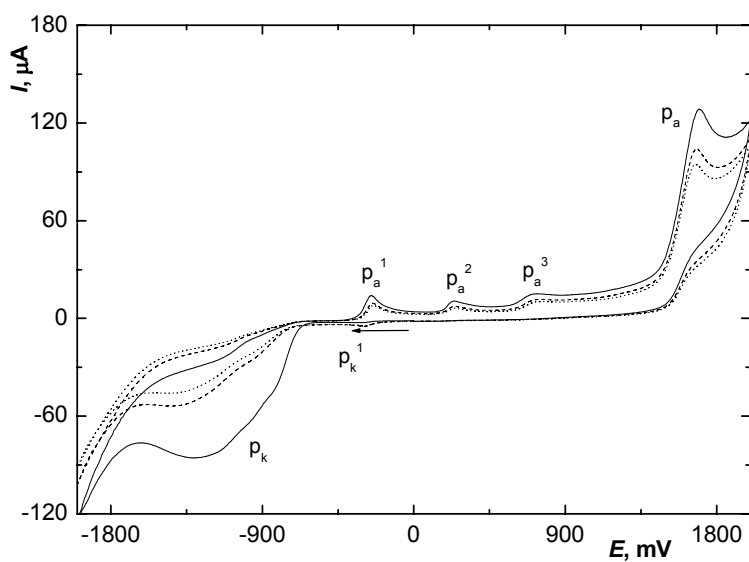
Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ .  $E_{CV1} = 1900 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -2000 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.





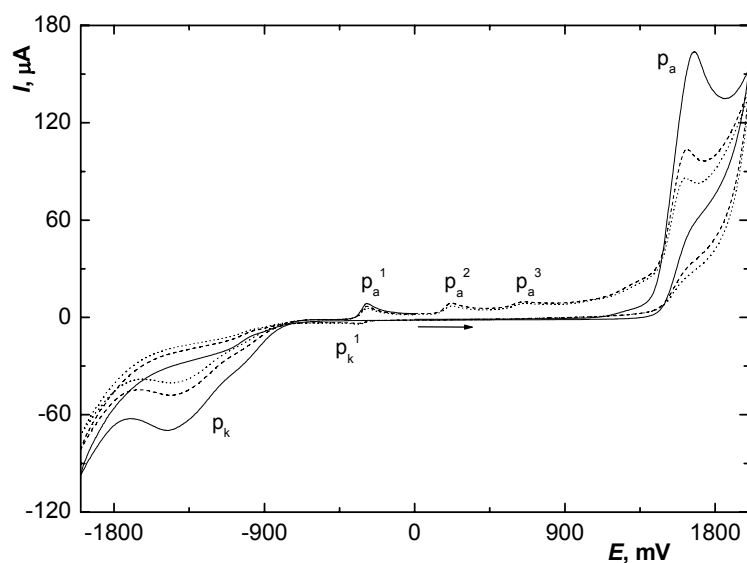
**Obr. 4.39**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 10. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = -2000 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 2000 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



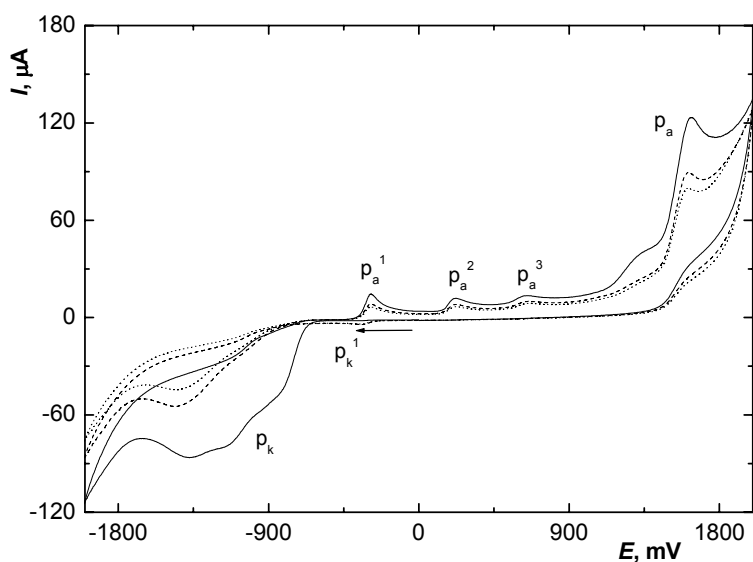
**Obr. 4.40**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 10. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = 2000 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -2000 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



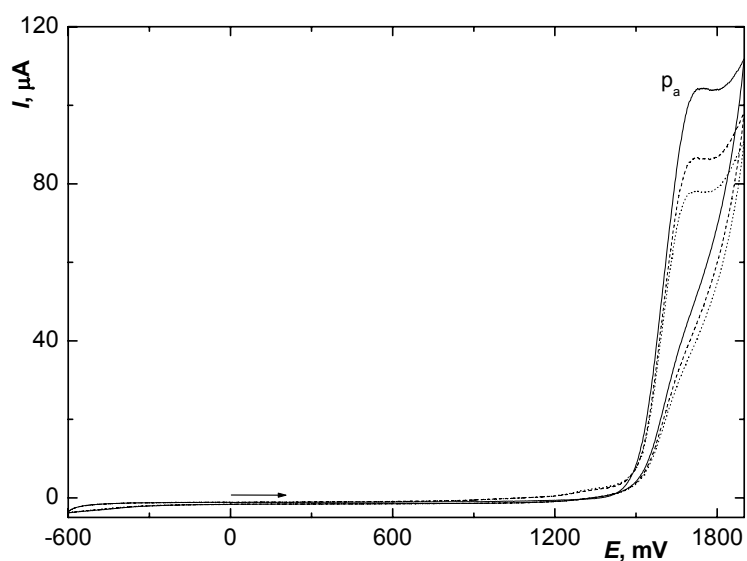
**Obr. 4.41**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 12. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = -2000 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 2000 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



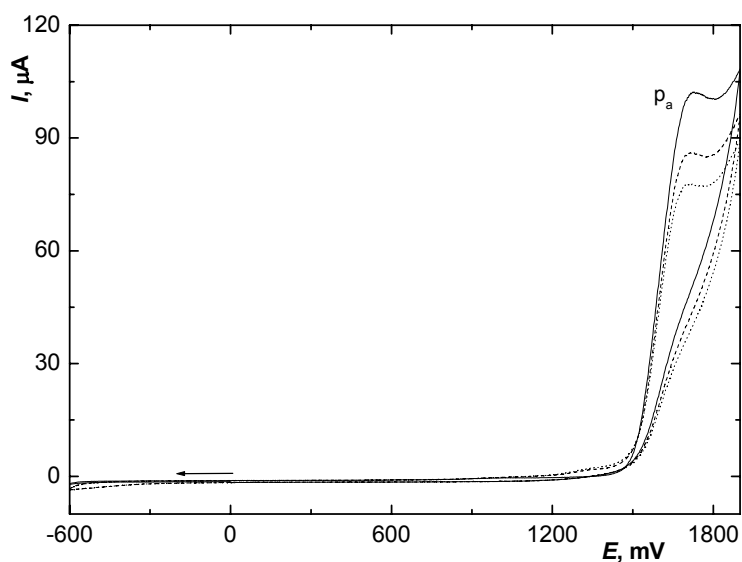
**Obr. 4.42**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 12. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = 2000 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -2000 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.



**Obr. 4.43**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = -600 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1900 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.

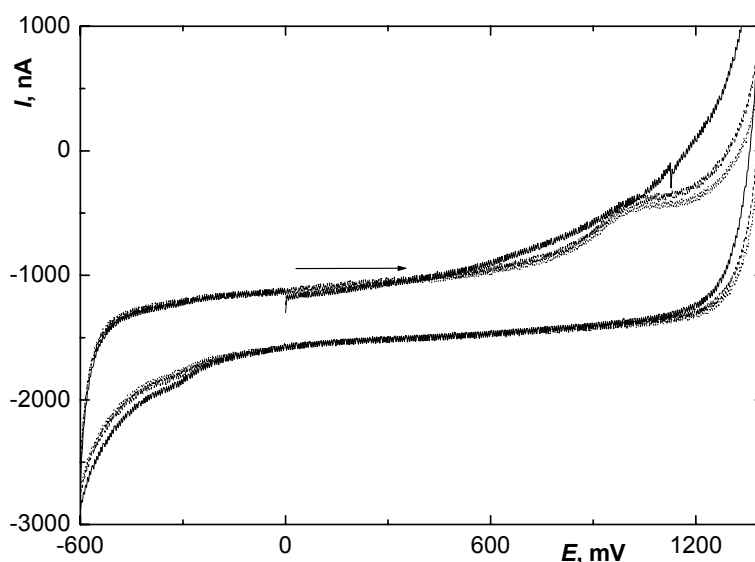


**Obr. 4.44**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = 1900 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -600 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.

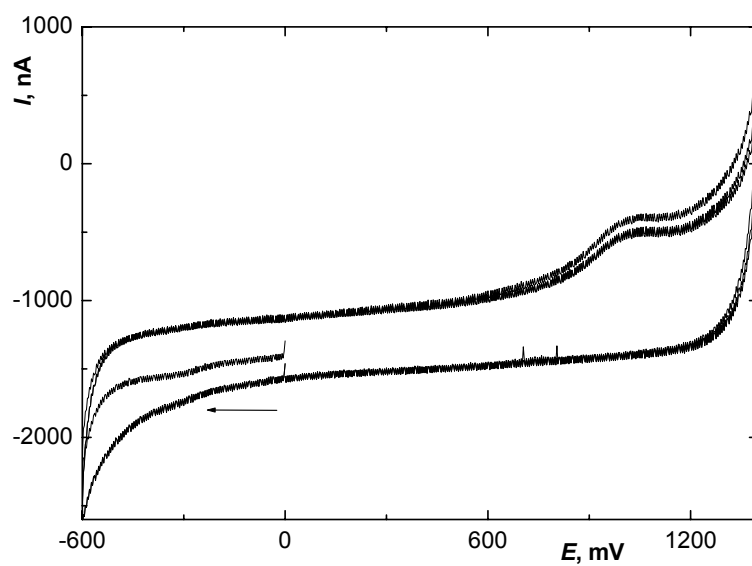
Při provedení cyklů od  $-600$  mV až  $1400$  mV, zobrazených na obr. 4.45 a 4.46, nejsou patrné žádné píky. V této oblasti při pH 7 nedochází k oxidaci ani redukci TNF. Tímto je také doložena výše uvedená skutečnost, že píky  $p_a^1$ ,  $p_a^2$ ,  $p_a^3$  a  $p_k^1$  neodpovídají redukci či oxidaci studované látky.

Potenciál všech píků s výjimkou  $p_a$  se s rostoucím pH snižuje. Výška píků  $p_a$ ,  $p_k$  se s rostoucím počtem záznamů výrazně snižuje. Dochází k pasivaci elektrody, jelikož mezi měřeními není prováděno probublávání dusíkem. Dále je patrné, že s rostoucím pH dochází k rozdělení píků  $p_a^1$ ,  $p_a^2$ . Píky jsou užší a lépe vyvinuté.



**Obr. 4.45**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7. Parametry CV:  $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = -600 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = 1400 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (····); píky jsou popsány v textu.



**Obr. 4.46**

Cyklické voltamogramy TNF ( $c = 5 \times 10^{-4} \text{ mol l}^{-1}$ ) měřené na BDDFE v prostředí BR pufru o pH 7. Parametry CV:  $\nu = 100 \text{ mV s}^{-1}$ ,  $E_{CV1} = 1400 \text{ mV}$ ,  $E_{CV2} = -600 \text{ mV}$ ,  $E_{start} = 0 \text{ mV}$ . 1. záznam (—), 2. záznam (---), 3. záznam (....); píky jsou popsány v textu.

## 5. ZÁVĚR A DISKUSE

V této práci bylo prostudováno chování 2-methyl-4,6-dinitrofenolu a 2,4,6-trinitrofenolu na borem dopované diamantové filmové elektrodě při DC voltametii a při diferenční pulsní voltametii. Byly nalezeny optimální podmínky pro jejich stanovení v koncentračním rozmezí  $1 \times 10^{-4}$  až  $2 \times 10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup>.

Byla vypracována metoda stanovení 2-methyl-4,6-dinitrofenolu a 2,4,6-trinitrofenolu v reálných vzorcích (pitná voda a říční voda) technikou diferenční pulsní voltametrie na borem dopované diamantové filmové elektrodě v koncentračním rozmezí  $1 \times 10^{-4}$  až  $2 \times 10^{-6}$  mol l<sup>-1</sup>.

Bylo přispěno k objasnění mechanismu oxidace i redukce 2-methyl-4,6-dinitrofenolu a 2,4,6-trinitrofenolu na borem dopované diamantové filmové elektrodě.

Průběžným měřením voltamogramů ferrokyanidu draselného byla potvrzena výborná elektrochemická stabilita borem dopované diamantové filmové elektrody.

Dosažené výsledky voltametrického stanovení 2-methyl-4,6-dinitrofenolu a 2,4,6-trinitrofenolu na borem dopované diamantové elektrodě jsou shrnuty v tab. 5.1 a 5.2

**Tab. 5.1**

Shrnuté výsledky stanovení MDNF na BDDFE.

Metoda	Prostředí	$L_Q^{ADSTAT}$ mol l <sup>-1</sup>	$L_Q$ mol l <sup>-1</sup>
Anodická oxidace			
DCV	BR pufr pH 2	$7 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
DPV	BR pufr pH 8	$8 \times 10^{-6}$	$6 \times 10^{-7}$
	Pitná voda	$1 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$
	Říční voda	$3 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$
Katodická redukce 1. pík/DC voltametrický pík			
DCV	BR pufr pH 5	$6 \times 10^{-6}$	$8 \times 10^{-7}$
DPV	BR pufr pH 5	$5 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-6}$
	Pitná voda	$3 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$
	Říční voda	$2 \times 10^{-6}$	$3 \times 10^{-6}$
Katodická redukce 2. pík/DC voltametrický pík			
DCV	BR pufr pH 5	$6 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-6}$
DPV	BR pufr pH 5	$3 \times 10^{-7}$	$4 \times 10^{-6}$
	Pitná voda	$5 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$
	Říční voda	$3 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$

**Tab. 5.2**

Shrnuté výsledky stanovení TNF na BDDFE.

Metoda	Prostředí	$L_Q^{ADSTAT}$ mol l <sup>-1</sup>	$L_Q$ mol l <sup>-1</sup>
Anodická oxidace			
DCV	BR pufr pH 10	$3 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-7}$
DPV	BR pufr pH 10	$2 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-7}$
	Pitná voda	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
	Říční voda	$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
Katodická redukce			
DCV	BR pufr pH 3	$1 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
DPV	BR pufr pH 2	$2 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-7}$
	Pitná voda	$2 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-6}$
	Říční voda	$4 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$

## 6. LITERATURA

- 1 Prager J. C.: *Environmental Contaminant Reference Databook. Volumes 1–3*. John Wiley & Sons, New Jersey 1998.
- 2 Agency for Toxic Substance and Disease Registry (ATSDR): *Toxicological profile for dinitrocresols*. Public Health Service, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta 1995.
- 3 Greene S. A., Pohanish R. P.: *Sittig's Handbook of Pesticides and Agricultural Chemicals*. William Andrew Publishing, New York 2005.
- 4 Pelfréne A. F., Charbonnières-les-Bains: *Dinitro-ortho-cresol*. World Health Organization, Geneva 2000.
- 5 Kolektiv autorů SRS: *Seznam registrovaných přípravků na ochranu rostlin 2004*. Státní rostlinolékařská správa, Brno 2004.
- 6 Plimmer J. R., Gammon D. W., Ragsdale N. N.: *Encyclopedia of Agrochemicals, Volumes 1–3*. John Wiley & Sons, New Jersey 2003.
- 7 Polák J.: Stanovení pesticidů dinosebu a DNOC ve vodách metodou diferenční pulzní voltametrie. *Chemické Listy* **77**, 306–310 (1983).
- 8 Herterich H.: Gas chromatography determination of nitrophenols in atmospheric liquid water and airborne particulates. *Journal of Chromatography* **549**, 313–324 (1991).
- 9 Kaniansky D., Krčmová E., Madajová V., Masár M., Marák J., Onuska F. I.: Determination of nitrophenols by capillary zone electrophoresis in a hydrodynamically closed separation compartment. *Journal of Chromatography A* **772**, 327–337 (1997).
- 10 Di Corcia A., Marchetti M.: Metod development for monitoring pesticides in environmental waters: Liquid–solid extraction followed by liquid chromatography. *Environmental Science & Technology* **26**, 66–74 (1992).
- 11 Galeano-Díaz T., Guibertau-Cabanillas A., Mora-Díez N., Parrilla-Vázquez P., Salinas-Lopéz F.: Rapid and sensitive determination of 4-nitrophenol, 3-methyl-4-nitrophenol, 4,6-dinitro-o-cresol, parathion-methyl, fenitrothion, nad parathion-ethyl by liquid chromatography with electrochemical detection. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* **48**, 4508–4513 (2000).



- 
- 12 Pohanish R. P.: *Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens (4th Edition)*. William Andrew Publishing, New York 2002.
  - 13 Lewis R. J. Sr.: *Sax's Dangerous Properties of industrial Materials (11th Edition) Volumes 1–3*. John Wiley & Sons, New Jersey 2004.
  - 14 Urbanski T.: *Chemie a technologie výbušnin, I. díl*. SNTL, Praha 1958.
  - 15 Hofmann K. W.: *Enzymes and Metabolites in Picric Acid (2,4,6-Trinitrophenol) and 2,4,-Dinitrophenol biodegradation*. Institut für Mikrobiologie der Universität Stuttgart, Stuttgart 2003.
  - 16 [www.aiha.org/localsection/html/documents/picric\\_acid.pdf](http://www.aiha.org/localsection/html/documents/picric_acid.pdf) [cit. 10.3.2009]
  - 17 EPA: *Ambient Water Quality Criteria for Nitrophenols*. EPA, Washington 1980.
  - 18 Pitter P., Palyza R., Hübnerová-Hájková K.: Vztah mezi strukturou a biologickou rozložitelností organických látek. V. Biologická rozložitelnost aromatických nitroderivátů. *Sborník Vysoké školy chemicko-technologické v Praze* **F 19**, 77–97 (1974).
  - 19 Wexler P.: *Encyclopedia of Toxicology*. Elsevier, 2005.
  - 20 Lewin U., Jürgen E., Werner E.: High-performance liquid chromatographic analysis with electrochemical detection for residues of explosives in water samples around a former ammunition plant. *Journal of Chromatography A* **730**, 161–167 (1996).
  - 21 Steuckart C., Berger-Preiss E., Levsen K.: Determination of explosives and their biodegradation product in contaminated soil and water from former ammunition plants by automated multiple development high-performance thin-layer chromatography. *Analytical Chemistry* **66**, 2570–2577 (1994).
  - 22 Pamme N., Steinbach K., Ensinger W. J., Schmidt T. C.: Analysis of polynitrophenols and hexyl by liquid chromatography-mass spectrometry using atmospheric pressure ionisation methods and ion-pairing reagent. *Journal of Chromatography A* **943**, 47–54 (2001).
  - 23 Üzer A., Ercag E., Apak R.: Selective spectrophotometric determination of trinitrotoluene, trinitrophenol, dinitrophenol and mononitrophenol. *Analytica Chimica Acta* **505**, 83–93 (2004).
  - 24 Zeng H. H., Wang K. M., Yu R. Q.: Development of an optrode membrane for determination of picric acid based on fluorescence energy transfer. *Analytica Chimica Acta* **298**, 271–277 (1994).

- 
- 25 Niu CH. G., Li Z. Z., Zhang X. B., Lin W. Q., Shen G. L., Yu R. Q.: Covalently immobilized aminonaphthalimide as fluorescent carrier for preparation of optical sensors. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **372**, 519–524 (2002).
  - 26 Pleskov Yu. V., Sakharova A. Ya., Krotova M. D.: Photoelectrochemical properties of semiconductor diamond. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **228**, 19–27 (1987).
  - 27 Kutz M.: Handbook of Materials Selection. John Wiley & Sons, New York 2002.
  - 28 Fischer A. E., Yoshiyuki S., Swain G. M.: Electrochemical performance of diamond thin-film electrodes from different commercial sources. *Analytical Chemistry* **76**, 2553–2560 (2004).
  - 29 Perret A., Haenni W., Skinner N., Tang X. M., Gandin D., Comninellis C., Correa B., Foti G.: Electrochemical behavior of synthetic diamond thin film electrodes. *Diamond and related materials* **8**, 820–823 (1999).
  - 30 Granger M. C., Witek M., Xu J., Wang J., Hupert M., Hanks A., Koppang M. D., Butler J. E., Lucazeau G., Mermoux M., Strojek J. W., Swain G. M.: Standard electrochemical behavior of high-quality, boron-doped polycrystalline diamond thin-film electrodes. *Analytical Chemistry* **72**, 3793–3804 (2000).
  - 31 Swain G. M.: The electrochemical activity of boron-doped polycrystalline diamond thin filmelectrodes. *Analytical Chemistry* **65**, 345–351 (1993).
  - 32 Rao T. N., Fujishima A.: Recent advances in electrochemistry of diamond. *Diamond and related materials* **9**, 384–389 (2000).
  - 33 Chailapakul O., Siangproh W., Tryk D. A.: Boron-doped diamond-based sensors: a review. *Sensor letters* **4**, 99–119 (2006).
  - 34 Alfaro M. A. Q., Ferro S., Martínek-Huitle C. A., Vong Y. M.: Boron doped diamond electrode for the wastewater treatment. *Journal of the Brazilian Chemical Society* **17**, 227–236 (2006).
  - 35 Beňadikova H., Kalvoda R.: Adsorptive stripping voltammetry of some triazine- and nitro group-containing pesticides. *Analytical Letters* **17**, 1519–1531 (1984).
  - 36 Barek J., Ebertová H., Mejstřík V., Zima J.: Determination of 2-nitrophenol, 2-methoxy-5-nitrophenol, and 2,4-dinitrophenol by differential pulse voltammetry and adsorptive stripping voltammetry. *Collection of Czechoslovak Communications* **59**, 1761–1771 (1994).
  - 37 Barek J., Civišová D.: Využití diferenční pulsní polarografie a voltametrie ke stanovení organických látek. *Chemické Listy* **79**, 785–806 (1985).

- 
- 38 Fischer J., Barek J., Zima J.: Stanovení stopových množství 2-methyl-4,6-dinitrofenolu pomocí moderních polarografických metod na rtuťových elektrodách. *Chemické Listy* **97**, 114–118 (2003).
- 39 Neiman M. B., Kuznetsov L. I., Rabinovich I. B., Ryabov A. V.: Polarographic determination of picric acid. *Zavodskaya Laboratoriya* **15**, 1280–1284 (1949). *CA* **44**:19634.
- 40 Morales A., Toral M. I.: Polarographic study of picric acid. *Boletin de la Sociedad Chilena de Quimica* **27**, 274–276 (1982). *CA* **97**:49026.
- 41 Riolo C. B. B., Curti R., Giganti V.: Analytical control of nitro compounds in explosives. *Rassegna Chimica* **16**, 211–15 (1964). *CA* **63**:38265.
- 42 Janderka P., Fischer O., Fischerova E.: Effect of the solvent basicity and additives on the additives electroreduction of picric acid and tetramethyl amonium picrate in aprotic media. *Collection of Czechoslovak Communications* **62**, 581–596 (1997).
- 43 Jiřík P., Fischer J., Barek J.: Extrakčně-polarografické stanovení stopových množství 2-methyl-4,6-dinitrofenolu. *Chemické Listy* **99**, 600 (2005).
- 44 Fischer J., Barek J., Yosypchuk B., Navrátil T.: Voltammetric determination of trace amounts of 2-methyl-4,6-dinitrophenol at a silver solid amalgam electrode. *Electroanalysis* **18**, 127–130 (2006).
- 45 del Mar Cordero-Rando M., Naranjo-Rodriguez I., Hidalgo de Cisneros J. L. H.: Voltammetric study of 2-methyl-4,6-dinitrophenol at a modified carbon paste electrode. *Analytica Chimica Acta* **370**, 231–238 (1998).
- 46 del Mar Cordero-Rando M., Naranjo-Rodriguez I., Palacios-Santander J. M., Cubillana-Aguilera L. Ma, Hidalgo de Cisneros J. L. H.: Study of the responses of a sonogel-carbon electrode towards phenolic compounds. *Electroanalysis* **17**, 806–814 (2005).
- 47 Adamcová Z., Doležal B., Volf R.: Electrochemical behaviour of picric acid. *Sborník vysoké školy chemicko-technologické v Praze* **N 10**, 185–199 (1990).
- 48 Nasr B., Abdellatif G.: Electrochemical oxidation of 2-methyl-4,6-dinitrophenol on boron-doped diamond electrode. *Journal of the Electrochemical Society* **152**, D113–D116 (2005).
- 49 Zimmermann Y., Broekaert J. A. C.: Determination of TNT and its metabolites in water samples by voltammetric techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **383**, 998–1002 (2005).

- 50 Meloun M., Militký J.: Statistické zpracování experimentálních dat na osobním počítači. FINISH, Pardubice 1992.
- 51 Inczedy J., Lengyel T., Ure A.M.: Compendium of Analytical Nomenclature (definitive rules 1997), 3rd edition. Blackwell Science, Oxford 1998.
- 52 Urbanová M.: *Bakalářská práce*. UK v Praze, PřF Praha 2007.